

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hidetoshi KAMI

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, METHOD FOR MANUFACTURING THE
ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, AND IMAGE FORMING APPARATUS AND
PROCESS CARTRIDGE USING THE ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

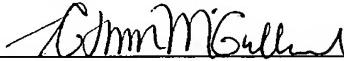
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-076650	March 19, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 are submitted herewith
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak
Registration No. 24,913

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 3月 19日

出願番号 Application Number: 特願 2003-076650

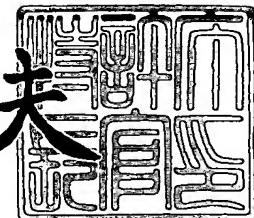
[ST. 10/C]: [JP 2003-076650]

出願人 Applicant(s): 株式会社リコー

2003年11月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 0209635
【提出日】 平成15年 3月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03G 15/00
G03G 5/047
【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジ
【請求項の数】 7
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 紙 英利
【特許出願人】
【識別番号】 000006747
【氏名又は名称】 株式会社リコー
【代表者】 桜井 正光
【代理人】
【識別番号】 100074505
【弁理士】
【氏名又は名称】 池浦 敏明
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 009036
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9909722
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、画像形成装置及び画像形成装置用プロセスカートリッジ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも露光一現像間時間が 100 msec 以下の画像形成装置に用いる電子写真感光体であって、該電子写真感光体が導電性基体上に感光層、保護層を積層し、且つ、35 msec 以上における露光一現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量が 700 V/sec 以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】 保護層に少なくとも電荷輸送物質が含有されていることを特徴とする請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 3】 電荷輸送層物質が高分子電荷輸送物質であることを特徴とする請求項 2 記載の電子写真感光体。

【請求項 4】 高分子電荷輸送物質がトリアリールアミン骨格を有する高分子電荷輸送物質であることを特徴とする請求項 3 記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 導電性基体上に感光層、保護層を順次積層して請求項 1～4 のいずれかに記載の電子写真感光体を製造するに際して、保護層塗工液の溶媒は保護層と接する感光層樹脂に対して溶解性があり、かつ保護層塗工液はスプレー塗工方法によって塗工され、保護層塗工後 1 時間放置時の保護層重量を A とし、加熱乾燥後の重量を B としたとき、下記式が成立することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【数 1】

$$1.3 < A/B < 1.9$$

【請求項 6】 少なくとも電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段を有する画像形成装置において、該電子写真感光体が請求項 1～4 のいずれかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 7】 電子写真感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段の少なくとも 1 つを含む画像形成装置用プロセスカートリッジにおいて、該電子写真感光体が請求項 1～4 のいずれ

かに記載の電子写真感光体であることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真感光体、その製造方法、及び電子写真方式の画像形成装置に関する。本発明の電子写真感光体、画像形成装置、画像形成装置用プロセスカートリッジは、複写機、ファクシミリ、レーザープリンタ、ダイレクトデジタル製版機等に応用される。

【0002】

【従来の技術】

複写機、レーザープリンタなどに応用される画像形成装置で使用される電子写真感光体（以降、単に「感光体」ということがある）は、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機感光体が主流であった時代から、現在では、地球環境への負荷低減、低コスト化、および設計自由度の高さで無機感光体よりも有利な有機感光体（O P C）が広く利用されるようになっている。

【0003】

この有機感光体は層構成別に分類することができ、例えば、（1）ポリビニルカルバゾール（P V K）に代表される光導電性樹脂やP V K-T N F（2，4，7-トリニトロフルオレノン）に代表される電荷移動錯体を導電性支持体上に設ける均質单層型、（2）フタロシアニンやペリレンなどの顔料を樹脂中に分散させたものを導電性支持体上に設ける分散单層型、（3）導電性支持体上に設ける感光層を、アゾ顔料などの電荷発生物質を含有する電荷発生層（C G L）と、トリフェニルアミンなどの電荷輸送物質を含有する電荷輸送層（C T L）に機能分離した積層型に分類することができる。

【0004】

積層型の場合、電荷発生層の上に電荷輸送層を設ける構造と、これと逆の構造があり、前者が一般的で後者を特に逆層と呼ぶ場合がある。

特に積層型は高感度化に有利であり、加えて、高感度化や高耐久化に対する設

計上の自由度が高いこともある、現在、有機感光体の多くがこの層構成を採っている。

【0005】

近年では地球環境に配慮したモノづくりの重要度が増すに至り、感光体はサプライ製品（使い捨てされる製品）から機械部品としての転換が求められている。これには感光体のロングライフ化が必要であり、この対応として、感光層の上に保護層が加えられるケースが一般的となっている。

また、電子写真に用いられる現像用トナーは、トナー製造時の地球環境負荷低減の向上や高画質化に有利な重合トナー、球形トナー、および小粒径トナー（大凡、 $6 \mu\text{m}$ 以下）を使用することが主流となりつつある。これらのトナーに対するクリーニング性を確保することや、転写性の向上を図るため、やはり感光体表面にクリーニング性を改良する目的で保護層を設ける方法が注目されている。

【0006】

しかしながら、保護層を設けた感光体は「残像」あるいは「ゴースト」と称される画像劣化を伴うケースが多く、感光体の高耐久化またはトナーのクリーニング性と画像品質の確保を両立する迄に至っていないのが実状である。

特に画像形成装置のプリント速度を高速化する場合、プロセス速度を増加させる必要がある。具体的には感光体の露光工程から現像工程に至る時間が 100 m s e c 以下の高速機では、中低速機では発生しなかった残像が生じることが多い（本発明では、露光工程から現像工程に至る時間が 100 m s e c 以下の画像形成装置を高速機と分類する）。

【0007】

ここで、残像現象について説明する。

電子写真方式の画像形成装置において、例えば、図14に示す明暗のはっきりした画像に次いでハーフトーン画像をプリントすると、ハーフトーン画像が本来なら一様で均一な画像とならなければならない画像の中に、ハーフトーン画像の前にプリントした画像パターンが浮き出てしまうケースがある。この模式図を図15に示す。このような画像劣化は、「ポジ残像」あるいは「ポジゴースト」と称され、特に高画質フルカラー画像形成装置では、この画像劣化の抑制が必要とな

る。これとは逆にハーフトーン画像部に、この前にプリントした画像パターンが薄い濃度で識別される画像劣化を「ネガ残像」または「ネガゴースト」と称し、同様にこのような画像劣化を抑制する必要がある。この模式図を図16に示す。

【0008】

残像現象は、幾つかの機構が考えられるが、その一つとして例えば特開平11-133825号公報（特許文献1）に記載の如く、感光体表面電位のゆらぎによってもたらされると解釈することができる。この説明のため、潜像形成、現像、転写後の各工程における感光体表面電位の変化を図17に模式的に示す。

【0009】

この場合、図17（a）の潜像形成時に、感光体表面を一様に-700Vに帯電した後、画像情報を露光させる（矢印は露光箇所を示す）。露光部分の電位を大凡0Vとしている。そして図17（b）の現像時に、現像ポテンシャルと感光体表面との電位差に応じて、トナーを感光体表面に付着させて現像する。次いで、転写時にはプリント用紙側をプラスに帯電させてトナー像を感光体からプリント用紙へ転写させる。図17（c）のように、感光体が転写手段によって逆バイアスが印加されてしまう場合、転写後の感光体表面電位は全体的にプラス方向に遷移し、露光部分の電位は0Vを越えてついには極性が逆転し、プラス電位（図では+10Vとしている）となってしまう。

【0010】

この現象が繰り返し行われると、帯電手段によって像露光前に感光体表面を一様にマイナス帯電しても、プラス寄りとなってしまった部分の感光体表面電位は、その分、帯電電位もプラス寄りとなってしまう。その結果、プラス方向に遷移した部分は、他の部分よりも現像ポテンシャル差が大きくなるため、見かけ上の増感が生じて濃いトナー像が形成されてしまう。この部分がポジ残像として識別されることとなる。

【0011】

特開2002-123067号公報（特許文献2）に示される様に、例えばインクジェットプリンタで広く用いられているプリントティング方式の様に、画像の

濃淡をドットの有無で（2値的に）処理する方式でも残像は発生してしまう。

ドット形状を書き込むビームスポットには僅かながらも照度分布を有する。このため、帯電電位がプラス寄りに遷移した部分にビームスポットを照射すると、表面電位が低電位側にオフセットされた分、現像可能となるドットの輪郭部分が広がってしまい、ドット径の太りが生じてしまう。不要に大きくなつたドット画像は、画像全体として見た場合、濃く感じられてしまい、これもポジ残像が識別される画像となる。このケースでは、例えば600 dpiよりも1200 dpiとする高解像度で画像出力するほど、残像度合いが強く感じられることから、電子写真方式の画像形成装置を高解像度化すると、この問題の深刻度合いが大きくなる。

【0012】

この感光体表面電位のゆらぎを引き起こす原因是、例えば特開平10-177261号公報（特許文献3）に記載されているような、感光層内部の空間電荷の蓄積が主原因と理解されている。そこで、残像画像の発生を解消するためには空間電荷の蓄積を予防する手段が必要となる。以下に、残像予防に対する従来技術を記す。

【0013】

（1）感光体表面層の改良

特開平10-115946号公報（特許文献4）では、感光体表面層にポリアリレート樹脂を含有し、かつ誘電率を2.3以上に規定することが提案されている。効果に対する機構の説明は検討中であるため、省略されているが、実施例により効果が確認されている。

【0014】

これに類する提案として、特開平11-184135号公報（特許文献5）では、感光層にアゾ顔料を含有し、且つ、感光体表面層にポリアリレート樹脂を含有させることが提案されている。本公報によれば、ポリアリレート樹脂は結晶性が高く、その性状により電荷輸送物質をある程度配向させるものと推測され、その配向性と特定の電荷発生物質（アゾ顔料）を組み合わせることによって、注入界面の障壁が低くなり、結果、フォトメモリーが低減されると考えられている。

【0015】

特開平10-177263号公報（特許文献6）では、中間転写体を有する電子写真装置において、フタロシアニン化合物を含有する電荷発生層を有する積層型構造の電子写真感光体の表面層にビスフェノール型のポリカーボネートを含有させることが提案されている。効果に対する機構の説明は見あたらないが、実施例により効果が確認されている。効果は選択材料に起因するものと思われる。

【0016】

特開平10-177264号公報（特許文献7）では、中間転写体を有する電子写真装置において、フタロシアニン化合物を含有する電荷発生層を有する積層型構造の電子写真感光体の表面層に高分子重合体からなる電荷輸送物質を含有させることが提案されている。効果に対する機構の説明は見あたらないが、実施例により効果が確認されている。効果は選択材料に起因するものと思われる。

【0017】

特開平10-177269号公報（特許文献8）では、中間転写体を有する電子写真装置において、フタロシアニン化合物を含有する電荷発生層を有する積層型構造の電子写真感光体に、絶縁性及び少なくとも抵抗調整材料を含んでなる半導電性のいずれかの表面保護層を設けることが提案されている。効果に対する機構の説明は見あたらないが、実施例により効果が確認されている。効果は選択材料に起因するものと思われる。

【0018】

特開2000-147803号公報（特許文献9）では、電荷輸送層などの感光体表面層にビスフェノールAと特定アリーレン基との共重合ポリカーボネートを用いることで、表面層側からの逆極性電荷の注入が防止できることが提案されている。

【0019】

特開2001-235889号公報（特許文献10）では、表面層の構成材料として、表面処理された金属酸化物粒子、アルコール可溶性樹脂及びアルコール可溶性電荷輸送材料を含有することが提案されている。本公報では、表面層の接着樹脂として、熱可塑性樹脂は強度が不十分であるため、不適当であること、ま

た、塗工の際にこれを溶解させる溶剤は樹脂を溶解しやすい溶剤を用いざるを得ないため、感光層を溶かしてしまう方法は採用できないことが指摘されている。効果に対する機構の説明は不明であるが、実施例中の記載からこれら材料の組み合わせとして、アルコール可溶性電荷輸送材料を用いることによりゴースト画像の発生が防止できると解釈される。

【0020】

特開2002-6528号公報（特許文献11）では、感光層及び保護層を有する電子写真感光体において、保護層中にアルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素の少なくとも一方を含有することが提案されている。保護層中にこれらの元素を含有させることでイオン伝導性を付与させ、耐久性と残留電位の蓄積解消を両立する手段と解釈される。本公報では、保護層中に電荷輸送物質を含有させることでも残留電位の低下が可能であるが、耐久による摩耗量が増大する不具合があることを指摘している。

【0021】

（2）感光層の改良

特開2000-75521号公報（特許文献12）では、電子写真感光体に含有する電荷輸送物質にクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも1種を含有し、かつ電荷輸送物質として、ヒドラゾン骨格を有する特定化合物を少なくとも1種含有させることが提案されている。本公報では、電荷の受け渡しをする電荷発生物質と電荷輸送物質の間には必ずより好ましい組み合わせがあり、これらが好ましい組み合わせであれば、転写メモリーやフォトメモリーも改善できると提唱している。これらの組み合わせの相性についての法則を予想することは現状では困難であるが、以上の組み合わせが適当であると考えられている。

【0022】

特開平2000-105478号公報（特許文献13）では、380～500 nmの短波長半導体レーザー光を感光体に照射する電子写真装置において、感光層にアゾ顔料を含有することが提案されている。効果に対する機構の説明は見あたらないが、実施例により、アゾ顔料の多くが、 α 型チタニルフタロシアニンよ

りもフォトメモリーの小さいことが確認されている。

【0023】

特開2001-305762号公報（特許文献14）では、電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する電子写真感光体において、電荷輸送物質はPM3パラメータを使った半経験的分子起動計算を用いた構造最適化計算による分極率の計算値が70Åよりも大きく且つ、双極子モーメントの計算値が1.8Dよりも小さい物質とこの電荷輸送物質の透過率50%となる波長よりも長波長側に透過率50%となる波長を有する化合物を含有することが提案されている。後者の化合物が、余分に感光体に照射される光を吸収するため、フォトメモリー性が改善されると考察されている。

【0024】

（3）電荷輸送層の改良

特開平7-92701号公報（特許文献15）では、積層型感光体において、電荷発生層にオキシチタニウムフタロシアニンを含有し、電荷輸送層に2種類以上の電荷輸送材料を含有し、個々の電荷輸送材料の酸化電位差を0.04V以内に規定することが提案されている。効果に対する機構の説明が不明瞭であるが、電荷輸送材料のエネルギーレベルを合わせることで、電荷輸送材料間の電荷キャリアのホッピングを円滑にできること、また電荷輸送材料のトラッピングが少なくなることで、転写手段による逆極性の帯電によって励起されるエレクトロンの絶対量が小さくなるため残像が防止されると考察されている。

【0025】

特開平8-152721号公報（特許文献16）では、背面露光型の高速型電子写真プロセス（露光手段から現像手段までの時間が10～150 msec程度）に搭載する電子写真感光体において、電荷輸送層の電荷移動度を、電界強度 2×10^6 V/cmの条件で、 1×10^{-6} cm²/V·sec以上と規定することが提案されている。感光体の動的感度が遅いと現像迄に潜像形成が完結されず、繰り返し使用により、残像が増大することが指摘され、以上の工夫により、動的感度特性を確保し、残像形成を防止する手段が提案されている。

【0026】

特開平10-177262号公報（特許文献17）では、中間転写体を有する電子写真装置において、フタロシアニン化合物を含有する電荷発生層を有する積層型構造の電子写真感光体の電荷輸送層にトリフェニルアミン化合物及びN, N', N' - テトラフェニルベンジン化合物から選択される電荷輸送物質を含有させることが提案されている。効果に対する機構の説明は見あたらないが、実施例により効果が確認されている。効果は選択材料に起因するものと思われる。

【0027】

（4）電荷発生層の改良

特開平6-313972号公報（特許文献18）では、電荷発生層の膜厚を0.25 μm以上の厚膜化若しくは電荷発生層中の電荷発生物質の含有量を50重量%以上の高濃度化して、この層を電荷の大トラップ化を図り、結果、ゴーストを目立たなくしてしまう手段が提案されている。

【0028】

特開平10-69104号公報（特許文献19）では、積層型構造の電子写真感光体において、電荷発生層にキシリル基を有するトリアリールアミン化合物を含有させることが提案されている。本公報によれば、電荷発生層と電荷輸送層の界面には、キャリア輸送のバリア（障壁）が形成され、ここに電荷がトラップされると記載してある。トラップキャリアは、電荷発生層中の空間電場を低減させるため、ハーフトーン画像部の電位は下がらず、この部位に残像が生じてしまう。そこで、電荷発生層に電荷輸送剤（キシリル基を有するトリアリールアミン化合物）を混在させることで、発生したキャリアが電荷輸送剤に速やかに注入され、電荷輸送層へ移動することとなる。結果、トラッピングキャリアの堆積が防止でき残像の発生が改善されるとされる。

【0029】

特開平10-186696号公報（特許文献20）では、導電性支持体上に少なくとも感光層及び表面保護層をこの順に有する電子写真感光体において、感光層に電荷発生物質としてCuK α 特性X線回折における回折角（2θ±0.2°）が9.5°、24.1°及び27.3°に強いピークを有するオキシチタニウ

ムフタロシアニンを含有することが提案されている。効果に対する機構の説明は見あたらないが、実施例により効果が確認されている。効果は選択材料に起因するものと思われる。

【0030】

特開平2002-107972号公報（特許文献21）では、電荷発生層の構成材料として、ヒドロキシガリウムフタロシアニンと結着樹脂としてアセタール化部分とアセチル基部分と水酸基部分から構成され、ブチラール化度が62モル%以上、重量平均分子量（M_w）が 2.0×10^5 以上、数平均分子量が 5.0×10^4 以上のブチラール樹脂を含有することが提案されている。以上の特定の組成をもつブチラール樹脂の効果（例えば、水酸基の数の影響など）により感光層中の残留フォトキャリアー量が減少し、残像が改善されると推測されている。

【0031】

（5）電荷発生層と電荷輸送層とのマッチング規定

特開平7-43920号公報（特許文献22）では、積層型構造の電子写真感光体について、電荷発生層に特定のアゾ顔料を含有し、且つ電荷輸送層にはフルオレン骨格を有する電荷輸送物質を含有することが提案されている。効果に対する機構の説明は見あたらないが、実施例により光疲労の抑制効果が確認されている。効果は選択材料に起因するものと思われる。

【0032】

また、特開平9-211876号公報（特許文献23）では、負極性型の高ガンマ特性を示す感光体において、導電性支持体上にフタロシアニン化合物を含む電荷発生層とP型電荷輸送層を設ける積層型構成とし、且つ、P型電荷輸送層には無機P型半導体、t-S_eの微粉末、電荷輸送性ポリマーからなる群より選ばれた材料を用いることが提案されている。本公報では、P型電荷輸送層に正孔輸送性分子を含めないことを特徴とし、これにより電荷発生層中への正孔輸送性分子の拡散を生じないようにしている。これにより、フタロシアニン顔料によるトラップの抑制、残像の低減が計られたと説明されている。

【0033】

（6）下引き層の改良

特開平8-22136号公報（特許文献24）では、電子写真感光体として、シランカップリング剤と無機顔料を用いて作成された下引き層を設けることが提案されている。これにより、支持体（基体）側に流出すべき電荷の流出が円滑に行われる結果、残像が生じないとされている。

【0034】

また、特開平11-184127号公報（特許文献25）では、下引き層（中間層）を有する感光体について、下引き層に特定のポリアミド酸またはポリアミド酸エステル構造、及び特定構造のポリイミド構造樹脂とシアノエチル基を有する樹脂を含有することが提案されている。効果に対する機構の説明は見あたらぬが、実施例により光疲労の抑制効果が確認されている。効果は選択材料に起因するものと思われる。

【0035】

また、特開2000-112162号（特許文献26）公報では、下引き層（中間層）に外界の湿度変化によっても抵抗値の変動が少ない架橋性の樹脂を用いられてきたことが紹介されている。本公報では、残像発生低減の提案として、下引き層に多環キノン、ペリレン等を含有させた例（特開平8-146639号公報）、メタロセン化合物と電子吸引性化合物、メラミン樹脂を用いた例（特開平10-73942号公報）、金属酸化物微粒子とシランカップリング剤を用いた例（特開平8-22136号公報）、シランカップリング剤で表面処理した金属酸化物微粒子を用いた例（特開平9-258469号公報）等が発表されていることが示されている。

ここには、オキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生層に用いる高感度型の電子写真感光体の場合、高感度故、励起された分子および発生キャリアの絶対数が多く、帶電-露光を繰り返す電子写真プロセスにおいて電荷分離を起こさない励起種、電子、ホール等が感光体中に残存し易いことが指摘されている。これに対し、同公報では、下引き層の構成材料として、ポリアミド樹脂とジルコニウム化合物、若しくはポリアミド樹脂とジルコニウムアルコキサイド及びアセチルアセトン等のジケトン化合物を含有することが提案されている。同様に、特開2001-51438号公報（特許文献27）では下引き層の樹脂としてセルロース

樹脂を用い、ジルコニウム化合物若しくはジルコニウムアルコキサイドとジケトン化合物を含有することが提案されている。

【0036】

特開2001-305763号公報（特許文献28）では、下引き層と電荷発生物質、電荷輸送物質を含有する電子写真感光体において、電荷輸送物質はPM3パラメータを使った半経験的分子起動計算を用いた構造最適化計算による分極率の計算値が70Åよりも大きく且つ、双極子モーメントの計算値が1.8Dよりも小さい物質ないし、特定のアリールアミン系化合物であり、下引き層に有機珪素化合物で被覆された酸化チタン粒子と特定構造のジアミン成分を構成成分として有するポリアミドを含有させることが提案されている。本公報では、下引き層を設けることでフォトメモリー特性の改良が確認されているが、この機構として、下引き層を設けることで感光層中の滞留キャリアを逃しやすくするためと考えられている。

【0037】

特開2002-107983号公報（特許文献29）では、下引き層（中間層）を有する積層型感光体を、下引き層の体積抵抗率を10¹⁰～10¹²Ωcm、電荷輸送層の膜厚を18μm以下に設定し、且つ除電手段を省略する方法が提案されている。除電手段（除電光）の省略により、感光体の光疲労を防止し、且つ下引き層の抵抗を規定することで、支持体から感光体への電荷注入を制御し、感光体の空間電荷の蓄積を防止すると解釈される。

【0038】

（7）添加剤の配合

前記特開平10-177261号公報では、中間転写体を有する電子写真装置において、フタロシアニン化合物を含有する電荷発生層を有する積層型構造の電子写真感光体の表面層に少なくともヒンダードフェノール構造単位を含有させることが提案されている。効果に対する機構の説明は見あたらないが、実施例により効果が確認されている。効果は選択材料に起因するものと思われる。

【0039】

特開2000-292946号公報（特許文献30）では、フタロシアニン顔

料を用いる電荷発生層中にジチオベンジル化合物を含有することが提案されている。効果に対する機構の説明は省略されているが、実施例ではフォトメモリーの蓄積とポジゴーストの改善が示されている。

【0040】

(8) 電子写真プロセスの工夫

特開平7-13374号公報（特許文献31）では、感光体を一定条件のもとで通常帶電とは逆極性（プラス）の帶電及び放置して使用することが提案されている。高感度電荷輸送層をもつ感光体の場合、露光により発生する光誘起電荷キャリアが多い。光誘起電荷キャリアは、電荷輸送層に注入したホールと同数のエレクトロンが生じるが、エレクトロンが速やかに支持体に抜け出ないと電荷発生層中にエレクトロンが残り、これにより残像が発生する。そこで、故意にプラス帶電を行うことで、支持体からエレクトロンを注入し、電荷発生層内部にエレクトロントラップを保持する。この状態で感光体を露光した場合、露光部と非露光部のエレクトロントラップの差が小さく、ゴースト画像を目立たなくしてしまう手段と解釈される。

【0041】

特開平7-44065号公報（特許文献32）では、感光体の支持体側に交流を重畠した直流電流を印加する手段が提案されている。電荷発生層にトラップされたエレクトロンを支持体側に逆バイアス印加することで出してしまいう手段と解釈される。交流を重畠する狙いは、電流量を増加し、逆チャージバイアス効果を促進するためであることが記載されている。

【0042】

特開平10-123802号公報（特許文献33）では、フタロシアニン化合物を含有する電荷発生層を有する積層型構造の電子写真感光体に対して、主帶電以外の帶電を行い、次ぎに光除電を行い、前記主帶電が最初になされた電子写真感光体の部位が、前記主帶電を行う手段に対向する位置に突入した時から主帶電を行うことにより、感光体内部の空間電荷を解放・消滅させた状態で、画像形成を行うことができ、画像形成初期における残像の発生を抑えられることが提案されている。

【0043】

特開平10-123855号公報（特許文献34）では、フタロシアニン化合物を含有する電荷発生層を有する積層型構造の電子写真感光体に対して、感光体に流入される転写手段からの転写電流を一定に制御する制御手段を設けることが提案されている。本公報によれば、残像の発生は、転写電流に依存し、転写電流が大きくなるとネガ残像が強く現れる。これは、転写の際に感光体の非露光部（非画像部）へホール（正孔）が注入され、ホールが電荷発生層または電荷輸送層の基材側の界面でトラップされ、次の帯電プロセス時に解放されて暗減衰増加（見かけ上増感）となり、ネガ残像が発生すると推測されている。したがって、転写電流値を一定に制御すれば、感光体への注入電荷を一定に制御でき、結果、残像を抑制できるとされる。

【0044】

特開2000-231246号公報（特許文献35）では、感度に対する帯電前光メモリ比のアクションスペクトルから、書き光波長ないし除電光波長を規定する手段が提案されている。

【0045】

特開平10-123856号公報（特許文献36）では、フタロシアニン化合物を含有する電荷発生層を有する積層型構造の電子写真感光体に対して、転写前に露光を行うことで非露光部の帯電電位を、この露光前の1/3にすることで残像を抑制できることが提案されている。効果に対する機構の説明は詳細に記載されていないが、転写前に露光を行えば、露光部電位と非露光部電位のギャップ差が小さくなるため、残像画像の識別ができなくなると思われる。

【0046】

特開平10-246997号公報（特許文献37）では、感光層と光硬化型樹脂（アクリル樹脂）を含有した保護層を有する電子写真感光体を用いる電子写真装置について、電子写真感光体の表面近傍に湿度センサーを設けることが提案されている。湿度センサーは帯電部材にかかる交流成分の電流値を制御するものである。本公報は、湿度センサー設置による画像ボケと画像滲み低減の機構に関する記載があるが、フォトメモリー低減に関する効果の機構説明は省略されている

。しかしながら、実施例では湿度センサー設置によるフォトメモリー低減化が確認されている。

【0047】

特開2001-117244号公報（特許文献38）では、S字型感光体のゴースト画像出力を防止する方策として、ゼログラフィックTOF法から算出される露光による感光体帶電電位の半減時間が、電子写真装置の露光手段から現像手段に至る時間（以下簡単のため、これを「露光-現像間時間」と称することがある。）の1/10以下に規定することが提案されている。

【0048】

上記の下引き層の改良の項で記載した如く、前記特開2002-107983号公報では、除電手段（除電光）の省略により、感光体の光疲労を防止する方法が提案されている。

【0049】

特開2002-123067号公報（特許文献39）では、帶電から露光に至る時間T、感光体表面の帶電電位をVH、帶電した後の10T後迄、暗減衰した電位をV1、帶電と像露光を経た後、再度、帶電した後の10T後迄、暗減衰した電位をV2としたとき、 $| (V1 - V2) / VH | < 0.020$ となる関係を満たすようにすることが提案されている。実際の手段として、実施例中ではプロセス速度を上げて暗減衰時間を短くするか、帶電電位を低減させることが示されている。

【0050】

感光層と保護層を設ける電子写真感光体の残像発生の防止について、以上に記した従来技術の適用を試みたが、高耐久で高速且つ高画質プリントを指向する電子写真感光体と電子写真装置への適用には十分とは言えない結果に終始した。

残像が生じない市販の感光体に保護層を積層すると、残像が生じる結果を得たことから、残像発生の主原因は保護層を積層することに因るものと考えられる。

したがって、保護層を設けた感光体に対して、上記（2）～（7）の技術の適用は改善効果が小さいと判断される。また、上記（8）に例示される技術の適用は、電子写真装置の高画質プリント化に対して、ある程度妥協を要するもの、あ

るいは、電子写真プロセスの複雑化に伴う装置の大型化を伴うもの、また、メンテナンス費用を含めたプリントコストの増加を招くもの等、市場ニーズと逆行する手段が多く、採用が困難である。また、(1)の技術の適用は、その多くが保護層を用いない感光体表面層に関するものであり、保護層つき感光体には効果が希少である。他は、例えば表面層膜厚の設定等、感光体の設計条件によっては、効果に例外が生じてしまうものが少なくない。また、保護層を設ける狙いとしての高耐久性やクリーニング性ないし転写性の改良が消失してしまうケースが多く、従来の技術では解決に至っていないのが現状である。

【0051】

【特許文献1】

特開平11-133825号公報

【特許文献2】

特開2002-123067号公報

【特許文献3】

特開平10-177261号公報

【特許文献4】

特開平10-115946号公報

【特許文献5】

特開平11-184135号公報

【特許文献6】

特開平10-177263号公報

【特許文献7】

特開平10-177264号公報

【特許文献8】

特開平10-177269号公報

【特許文献9】

特開2000-147803号公報

【特許文献10】

特開2001-235889号公報

【特許文献 1 1】

特開 2002-6528 号公報

【特許文献 1 2】

特開 2000-75521 号公報

【特許文献 1 3】

特開平 2000-105478 号公報

【特許文献 1 4】

特開 2001-305762 号公報

【特許文献 1 5】

特開平 7-92701 号公報

【特許文献 1 6】

特開平 8-152721 号公報

【特許文献 1 7】

特開平 10-177262 号公報

【特許文献 1 8】

特開平 6-313972 号公報

【特許文献 1 9】

特開平 10-69104 号公報

【特許文献 2 0】

特開平 10-186696 号公報

【特許文献 2 1】

特開平 2002-107972 号公報

【特許文献 2 2】

特開平 7-43920 号公報

【特許文献 2 3】

特開平 9-211876 号公報

【特許文献 2 4】

特開平 8-22136 号公報

【特許文献 2 5】

特開平11-184127号公報

【特許文献26】

特開2000-112162号公報

【特許文献27】

特開2001-51438号公報

【特許文献28】

特開2001-305763号公報

【特許文献29】

特開2002-107983号公報

【特許文献30】

特開2000-292946号公報

【特許文献31】

特開平7-13374号公報

【特許文献32】

特開平7-44065号公報

【特許文献33】

特開平10-123802号公報

【特許文献34】

特開平10-123855号公報

【特許文献35】

特開2000-231246号公報

【特許文献36】

特開平10-123856号公報

【特許文献37】

特開平10-246997号公報

【特許文献38】

特開2001-117244号公報

【特許文献39】

特開2002-123067号公報

【0052】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、表面に保護層を設ける感光体において、残像画像の発生を未然に防止し、高耐久性と良質なクリーニング性や転写性によって得られる高品位な画像出力が可能な電子写真感光体、この電子写真感光体の製造方法、及びこの電子写真感光体を搭載する画像形成装置並びに画像形成装置用プロセスカートリッジを提供することである。

【0053】**【課題を解決するための手段】**

本発明者は保護層を設ける感光体によく見られる残像画像の発生が、プリント速度を遅くすることで解消されることが多い知見を得た。このことから、残像は、感光体の表面電位光減衰の時間応答性に起因するものと考えた。

一般の有機感光体は、電子写真装置内で露光—現像間時間を短縮化すると、多少なりとも露光部電位が上昇する。この露光部電位の露光—現像間時間依存性には、屈曲点と見られる傾きの異なる時間依存性が観測できる。短い時間側ほど、露光—現像間時間の短縮化により、急激な露光部電位の上昇が観測される。

本発明者はこの時間依存性と残像との間に良好な対応関係があることを見出した。そして、この露光部電位上昇の時間依存性を特定値以下で使用することで残像が防止できることを見出した。具体的には、露光—現像間時間の時間変化に対する電子写真感光体の露光部電位の変化量を 700 V/sec 以下で使用することで残像を抑制できることを見出した。

また、感光層を溶解させずに保護層を設ける場合、感光層と保護層との間に障壁が形成されて感光層と保護層との界面に電荷が滞留すると考えた。実際、感光層を所定以上溶解させながら保護層をコーティングした場合、残像が改善される効果を確認した。本発明は以上の知見と考察によってもたらされたものである。

【0054】

ここで、本発明の特徴をなす電子写真感光体の表面電位光減衰の時間応答性評価について説明する。

電子写真感光体の表面電位光減衰の時間応答性を評価する手法としては、例え

ば特開平10-115944号公報や特開2001-312077号公報に見られる電荷輸送材料またはこれとバインダー樹脂からなる樹脂膜をタイムオブフレイト（TOF）法から見積ることが多い。これは感光体の処方を設計する上で、有用な方法である。しかしながら、装置内で使用される感光体の電荷輸送とTOF法による電荷輸送の条件は、前者が露光後、時々刻々と膜中の電界強度が変化していくのに対して、後者は電界強度が一定である違いが指摘される。また、積層型感光体に対しては、露光による電荷発生層からの電荷発生および電荷発生層から電荷輸送層への注入挙動が電荷輸送にもたらす影響もTOF法では計測値に反映されることはない。

【0055】

また、感光体の応答性を直接評価する手法として、例えば特開2000-305289号公報に見られるパルス光照射後の感光体の表面電位変化を高速表面電位計を用いて高速記録し、所定の電位に到達するのに要する応答時間を測定する手法が提案されている。この手法は一般にゼログラフィックタイムオブフレイト（XTOF）法と称されている。この手法はTOF法の不具合を解消する評価手段として有用といえる。しかしながら、この手法では測定に用いる光源が電子写真装置に使われる露光手段と異なるケースが多く、直接的な測定方法とは言い切れない側面を有している。

【0056】

これに対して、特開2000-275872号公報に記載の感光体の特性評価装置を用いることで、感光体の露光部位が現像手段に到達する所定の時間（以下、簡単のため、露光-現像間時間（ T_{ed} ）と称す。）を設定し、LDから出力される感光体の露光量に対する露光部電位の関係（光減衰カーブ）を把握することが可能である。この測定結果の一例を図12に示す。

この装置において、露光-現像間時間を変えた場合の露光部電位の変化を計測すると、露光-現像間時間に対する露光部電位の関係に屈曲点を見出すことができる。便宜上、この屈曲点における露光-現像間時間を屈曲時間と称する。この具体例を図12に示す。

これによれば、露光-現像間時間と露光部電位の関係、すなわち電子写真感光

体の表面電位光減衰の時間応答性を正確に把握することが可能となる。

【0057】

本発明ではこの評価法を基に、高速プリント時における画像濃度の不安定性と残像画像発生との関係について関係性の有無を調べたところ、以下の関係を把握するに至った。

【0058】

(1) 残像画像が発生するケースは、感光体が屈曲時間よりも短い範囲で使用される際に発生するケースが多い。特に、除電手段を用いないことを特徴とする電子写真装置においてこの傾向が強い。

【0059】

(2) 屈曲時間よりも短い時間範囲における露光-現像間時間に対する露光部電位の変動を小さくすることで、残像画像の発生が解消される。

【0060】

(3) 屈曲時間よりも短い時間範囲における露光-現像間時間に対する露光部電位の変動として、35 msec 以上の露光-現像間時間の時間変化に対する電子写真感光体の露光部電位の変化量（例えば、図13に示される傾き）が700V/sec 以下の場合、残像画像発生が解消される。

【0061】

(4) 屈曲時間よりも短い時間範囲における露光-現像間時間に対する露光部電位の変動を抑制する手段として、保護層に電荷輸送物質を含有することが重要となる。

仮に保護層用塗工液に含有せずとも、保護層を成膜する際に、感光層（電荷輸送層）を溶解させながら保護層を設け、層間の界面を不明瞭とすることでも、保護層中に電荷輸送物質を含有させることが可能である。

【0062】

以上の知見から、像露光から現像までの時間を短縮化する際に発生する出力画像の画像濃度不均一性と残像画像の発生を伴わない電子写真感光体とこれを用いた電子写真装置を提供できることを見出した。

【0063】

すなわち、本発明によれば、（1）少なくとも露光一現像間時間が100msec以下の画像形成装置に用いる電子写真感光体であって、該電子写真感光体が導電性基体上に感光層、保護層を積層し、且つ、35msec以上における露光一現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量が700V/sec以下であることを特徴とする電子写真感光体が提供される。

【0064】

また、本発明によれば、（2）上記（1）の感光体において、保護層に少なくとも電荷輸送物質（好ましくは高分子電荷輸送物質であり、より好ましくはトリアリールアミン骨格を有する高分子電荷輸送物質である）が含有されている電子写真感光体が提供される。

【0065】

また、本発明によれば、（3）上記（1）又は（2）の感光体を製造するに際して、保護層塗工液の溶媒は保護層と接する感光層樹脂に対して溶解性があり、かつ保護層塗工液はスプレー塗工方法によって塗工され、保護層塗工後1時間放置時の保護層重量をAとし、加熱乾燥後の重量をBとしたとき、 $1.3 < A/B < 1.9$ が成立することを特徴とする電子写真感光体の製造方法が提供される。

【0066】

また、本発明によれば、（4）少なくとも電子写真感光体、帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段を有する画像形成装置において、該電子写真感光体が上記（1）又は（2）の感光体であることを特徴とする画像形成装置が提供される。

【0067】

さらに、本発明によれば、（5）電子写真感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段の少なくとも1つを含む画像形成装置用プロセスカートリッジにおいて、該電子写真感光体が上記（1）又は（2）の感光体であることを特徴とする画像形成装置用プロセスカートリッジが提供される。

【0068】

【発明の実施の形態】

以下本発明をさらに詳細に説明する。

始めに、図面に沿って本発明で用いられる画像形成装置を説明する。

図1は、本発明の画像形成装置を説明するための概略図であり、後述するような変形例も本発明の範疇に属するものである。

図1において、感光体11は、導電性基体上に、感光層、保護層を有し、35 msec以上露光-現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量が700V/sec以下であることを特徴とする電子写真感光体である。

感光体11はドラム状の形状を示しているが、図2に示されるように、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。

【0069】

帯電手段12は、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器（ソリッド・ステーク・チャージャー）、帯電ローラを始めとする公知の手段が用いられる。帯電手段は、消費電力の低減の観点から、感光体に対し接触もしくは近接配置したものが良好に用いられる。中でも、帯電手段への汚染を防止するため、感光体と帯電手段表面の間に適度な空隙を有して感光体近傍に近接配置される帯電機構が望ましい。

【0070】

転写手段16には、一般に上記の帯電器を使用できるが、転写チャージャーと分離チャージャーを併用したものが効果的である。

【0071】

また、露光手段13、除電手段1A等に用いられる光源には、蛍光灯、タンゲステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード(LED)、半導体レーザー(LD)、エレクトロルミネッセンス(EL)などの発光物全般を挙げることができる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

【0072】

現像手段14により感光体上に現像されたトナー15は、受像媒体18に転写

されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、クリーニング手段17により、感光体より除去される。クリーニング手段は、ゴム製のクリーニングブレードやファーブラシ、マグファーブラシ等のブラシ等を用いることができる。

【0073】

電子写真感光体に正（負）帯電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正（負）の静電潜像が形成される。これを負（正）極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正（負）極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。かかる現像手段には、公知の方法が適用され、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【0074】

図2には、本発明による画像形成プロセスの別の例を示す。図2において、感光体11は、導電性基体上に、感光層、保護層を有する電子写真感光体において、35 msec以上の中間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量が700V/sec以下であることを特徴とする電子写真感光体である。

【0075】

感光体11は駆動手段1Cにより駆動され、帯電手段12による帯電、露光手段13による像露光、現像（図示せず）、転写手段16による転写、クリーニング前露光手段によるクリーニング前露光、クリーニング手段17によるクリーニング、除電手段1Aによる除電が繰返し行なわれる。図2においては、感光体（この場合は支持体が透光性である）の支持体側よりクリーニング前露光の光照射が行なわれる。

【0076】

以上の画像形成プロセスは、本発明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。例えば、図2において支持体側よりクリーニング前露光を行っているが、これは感光層側から行ってもよいし、また、像露光、除電光の照射を支持体側から行ってもよい。一方、光照射工程は、像露光、クリーニング前露光、除電露光が図示されているが、他に転写前露光、像露光のプレ露光、およびその他公知の光照射工程を設けて、感光体に光照射を行なう

こともできる。

【0077】

また、以上に示すような画像形成手段は、複写機、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帶電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段の少なくとも1つを含んだ1つの装置（部品）である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、図3に示すものが挙げられる。この場合も、感光体11は、導電性基体上に、感光層、保護層を有し、35msec以上の露光-現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量が700V/sec以下であることを特徴とする電子写真感光体である。図3では感光体11はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。

【0078】

図4には本発明による画像形成装置の別の例を示す。この画像形成装置では、感光体11の周囲に帶電手段12、露光手段13、ブラック（Bk）、シアン（C）、マゼンタ（M）、およびイエロー（Y）の各色トナー毎の現像手段（14Bk、14C、14M、14Y）、中間転写体である中間転写ベルト1F、クリーニング手段17が順に配置されている。ここで、図中に示すBk、C、M、Yの添字は上記のトナーの色に対応し、必要に応じて添字を付けたり適宜省略する。感光体11は、導電性基体上に、感光層、保護層を有し、35msec以上の露光-現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量が700V/sec以下であることを特徴とする電子写真感光体である。

【0079】

各色の現像手段14Bk、14C、14M、14Yは各々独立に制御可能となっており、画像形成を行う色の現像手段のみが駆動される。感光体11上に形成されたトナー像は中間転写ベルト1Fの内側に配置された第1の転写手段1Dにより、中間転写ベルト1F上に転写される。第1の転写手段1Dは感光体11に対して接離可能に配置されており、転写動作時のみ中間転写ベルト1Fを感光体

11に当接させる。各色の画像形成を順次行い、中間転写ベルト1F上で重ね合わされたトナー像は第2の転写手段1Eにより、受像媒体18に一括転写された後、定着手段19により定着されて画像が形成される。第2の転写手段1Eも中間転写ベルト1Fに対して接離可能に配置され、転写動作時ののみ中間転写ベルト1Fに当接する。

【0080】

転写ドラム方式の画像形成装置では、転写ドラムに静電吸着させた転写材に各色のトナー像を順次転写するため、厚紙にはプリントできないという転写材の制限があるのに対し、図4に示すような中間転写方式の画像形成装置では中間転写体1F上で各色のトナー像を重ね合わせるため、転写材の制限を受けないという特長がある。このような中間転写方式は図4に示す装置に限らず、前述の図1、図2、図3および後述する図5（具体例を図6に記す。）に記す画像形成装置に適用することができる。

【0081】

図5には本発明による画像形成装置の別の例を示す。この画像形成装置は、トナーとしてイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(Bk)の4色を用いるタイプとされ、各色毎に画像形成部が配設されている。また、各色毎の感光体(11Y、11M、11C、11Bk)が設けられている。この画像形成装置に用いられる感光体11は、導電性基体上に、感光層、保護層を有する電子写真感光体において、35msec以上の露光-現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量が700V/sec以下であることを特徴とする電子写真感光体である。

【0082】

各感光体11Y、11M、11C、11Bkの周りには、帯電手段12、露光手段13、現像手段14、クリーニング手段17等が配設されている。また、直線上に配設された各感光体11Y、11M、11C、11Bkの各転写位置に接離する転写材担持体としての搬送転写ベルト1Gが駆動手段1Cにて掛け渡されている。この搬送転写ベルト1Gを挟んで各感光体1Y、1M、1C、1Bkに対向する転写位置には転写手段16が配設されている。

【0083】

図5の形態のようなタンデム方式の電子写真装置は、各色毎に感光体1Y、1M、1C、1Bkを持ち、各色のトナー像を搬送転写ベルト1Gに保持された受像媒体18に順次転写するため、感光体を一つしか持たないフルカラー画像形成装置に比べ、はるかに高速のフルカラー画像の出力が可能となる。

【0084】

次に、図面を参照しつつ本発明の有機系電子写真感光体について詳細に説明する。

図7は本発明の層構成を有する電子写真感光体の一例を模式的に示す断面図であり、導電性支持体21上に感光層22と保護層23が設けられている。

図8は本発明の別の層構成を有する電子写真感光体の一例を模式的に示す断面図であり、導電性支持体21と感光層22の間に下引き層24が設けられている。

図9は本発明の更に別の層構成を有する電子写真感光体の一例を模式的に示す断面図であり、電荷発生層25と電荷輸送層26が設けられている。

図10は本発明の更に別の層構成を有する電子写真感光体の一例を模式的に示す断面図であり、導電性支持体21と電荷発生層25の間に下引き層24が設けられている。

【0085】

導電性支持体21としては、体積抵抗 $10\text{ }10\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えばアルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、銀、金、白金、鉄などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの酸化物を、蒸着又はスパッタリングによりフィルム状又は円筒状のプラスチック、紙などに被覆したもの、或いはアルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板、及び、それらを、Drawing Ironing法、Impact Ironing法、Extruded Ironing法、Extruded Drawing法、切削法等の工法により素管化後、切削、超仕上げ、研磨などにより表面処理した管などを使用することが出来る。

【0086】

本発明における感光層22は電荷発生物質及び電荷輸送物質と一緒に分散させた「混合型感光層」と、電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とをこの順に積層させた「積層型感光層」の何れでもよいが、まず始めに積層型感光層の層構成をもつ積層型感光体について説明する。

【0087】

積層型感光体における各層のうち、まず電荷発生層25について説明する。

電荷発生層は電荷発生物質を主成分とする層で、必要に応じてバインダー樹脂を用いることもある。電荷発生物質としては、無機系材料と有機系材料の何れも用いることが出来る。

【0088】

無機系材料としては、結晶セレン、アモルファス・セレン、セレンーテルル、セレンーテルルーカロゲン、セレンーヒ素化合物や、アモルファス・シリコンなどが挙げられる。アモルファス・シリコンにおいては、ダングリングボンドを水素原子又はハロゲン原子でターミネートしたものや、ホウ素原子、リン原子などをドープしたものが好ましく用いられる。

【0089】

一方、有機系材料としては、公知の材料を用いることが出来、例えば、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチル顔料、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料、ジベンゾチオフェン骨格を有するアゾ顔料、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ビススチルベン骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系又は多環キノン系顔料、キノンイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノン及びナフトキノン系顔料、シアニン及びアゾメチレン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などが挙げられる。

【0090】

これらの電荷発生物質は、単独でも2種以上の混合物として用いてもよい。

【0091】

電荷発生層に必要に応じて用いられるバインダー樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、ポリアリレート、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドなどが挙げられる。

これらのバインダー樹脂は、単独でも2種以上の混合物として用いてもよい。

【0092】

また、電荷発生層のバインダー樹脂として、高分子電荷輸送物質を用いることが出来る。更に、必要に応じて低分子電荷輸送物質を添加してもよい。

電荷発生層に併用できる電荷輸送物質には電子輸送物質と正孔輸送物質とがあり、これらは更に低分子型の電荷輸送物質と高分子型の電荷輸送物質がある。

以下、本発明では高分子型の電荷輸送物質を高分子電荷輸送物質と称する。

【0093】

電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサントン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、2, 6, 8-トリニトロ-4H-インデノ[1, 2-b]チオフェン-4-オン、1, 3, 7-トリニトロジベンゾチオフェン-5, 5-ジオキサイドなどの電子受容性物質が挙げられる。

これらの電子輸送物質は、単独でも2種以上の混合物として用いてもよい。

【0094】

正孔輸送物質としては、電子供与性物質が好ましく用いられる。

その例としては、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、9-(p-ジエチルアミノスチリルアントラセン)、1, 1-ビス-(4-ジベンジルアミノフェニル)プロパン、スチリルアントラセン、スチリルピラゾリン、フェニルヒドラゾン類、 α -フェニルスチルベン誘導体、チアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナジン誘導体

、アクリジン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、チオフェン誘導体などが挙げられる。

これらの正孔輸送物質は、単独でも2種以上の混合物として用いてもよい。

【0095】

次に、本発明に用いられる高分子電荷輸送物質について述べる。高分子電荷輸送物質としては、一般的な以下のような高分子化合物を用いることが出来る。

【0096】

(a) カルバゾール環を有する重合体

例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、特開昭50-82056号公報、特開昭54-9632号公報、特開昭54-11737号公報、特開平4-175337号公報、特開平4-183719号公報、特開平6-234841号公報に記載の化合物などが例示される。

【0097】

(b) ヒドラゾン構造を有する重合体

例えば、特開昭57-78402号公報、特開昭61-20953号公報、特開昭61-296358号公報、特開平1-134456号公報、特開平1-179164号公報、特開平3-180851号公報、特開平3-180852号公報、特開平3-50555号公報、特開平5-310904号公報、特開平6-234840号公報に記載の化合物などが例示される。

【0098】

(c) ポリシリレン重合体

例えば、特開昭63-285552号公報、特開平1-88461号公報、特開平4-264130号公報、特開平4-264131号公報、特開平4-264132号公報、特開平4-264133号公報、特開平4-289867号公報に記載の化合物などが例示される。

【0099】

(d) トリアリールアミン構造を有する重合体

例えば、N,N-ビス(4-メチルフェニル)-4-アミノポリスチレン、特開平1-134457号公報、特開平2-282264号公報、特開平2-30

4456号公報、特開平4-133065号公報、特開平4-133066号公報、特開平5-40350号公報、特開平5-202135号公報に記載の化合物などが例示される。

【0100】

(e) その他の重合体

例えば、ニトロピレンのホルムアルデヒド縮重合体、特開昭51-73888号公報、特開昭56-150749号公報、特開平6-234836号公報、特開平6-234837号公報に記載の化合物などが例示される。

【0101】

本発明に使用される電子供与性基を有する重合体は、上記重合体だけでなく、公知単量体の共重合体や、ブロック重合体、グラフト重合体、スターポリマーや、また、例えば特開平3-109406号公報に開示されているような電子供与性基を有する架橋重合体などを用いることも可能である。

【0102】

また、本発明において、とりわけ有効に用いられるトリアリールアミン構造を有する化合物として、以下に記載の化合物が例示される。

例えば、特開昭64-1728号公報、特開昭64-13061号公報、特開昭64-19049号公報、特開平4-11627号公報、特開平4-225014号公報、特開平4-230767号公報、特開平4-320420号公報、特開平5-232727号公報、特開平7-56374号公報、特開平9-127713号公報、特開平9-222740号公報、特開平9-265197号公報、特開平9-211877号公報、特開平9-304956号公報などがある。

【0103】

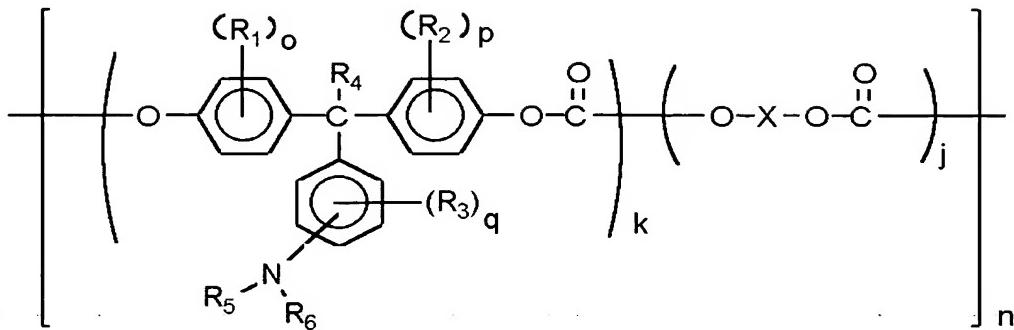
本発明に用いられる高分子電荷輸送物質としてより更に有用なトリアリールアミン構造を有する化合物としては以下に記載の化合物が例示される。

一般式1～6で表される高分子電荷輸送物質を以下に例示し、具体例を示す。

【0104】

【化1】

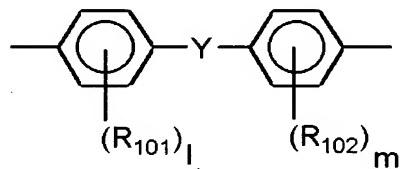
(一般式1)



【0105】

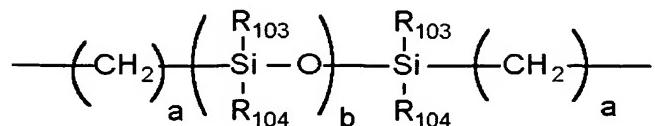
式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子、 R_4 は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基、 R_5 、 R_6 は置換もしくは無置換のアリール基、 o 、 p 、 q はそれぞれ独立して0～4の整数、 k 、 j は組成を表し、 $0 \leq k \leq 1$ 、 $0 \leq j \leq 0.9$ 、 n は繰り返し単位数を表し5～5000の整数である。Xは脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、または下記一般式で表される2価基を表す。

【化2】



式中、 R_{101} 、 R_{102} は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表す。 l 、 m は0～4の整数、Yは単結合、炭素原子数1～12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-Z-O-CO-$ （式中Zは脂肪族の2価基を表す。）または、

【化3】



(式中、 a は1～20の整数、 b は1～2000の整数、 R_{103} 、 R_{104} は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表す。)を表す。ここで、 R_1 と R_{102} 、 R_{103} と R_{104} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0106】

[一般式1の具体例]

R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子を表すが、その具体例としては以下のものを挙げることができ、同一であっても異なってもよい。

【0107】

アルキル基として好ましくは、 $C_1 \sim C_{12}$ とりわけ $C_1 \sim C_8$ 、さらに好ましくは $C_1 \sim C_4$ の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基はさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、フェニル基、又はハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基もしくは $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有しても良い。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

【0108】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0109】

R_4 は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基を表すがそのアルキル基の具体例としては上記の R_1 、 R_2 、 R_3 と同様のものが挙げられる。

【0110】

R_5 、 R_6 は置換もしくは無置換のアリール基を表すが、その具体例としては以下のものを挙げることができ、同一であっても異なってもよい。

【0111】

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、縮合多環基としてナフチル基、ピレン基、2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレン基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテニリデンフェニル基、非縮合多環基としてビフェニリル基、ターフェニリル基などが挙げられる。

【0112】

複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフラン基、カルバゾリル基などが挙げられる。

【0113】

上述のアリール基は以下に示す基を置換基として有してもよい。

【0114】

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

【0115】

(2) アルキル基としては、上記のR₁、R₂、R₃と同様のものが挙げられる。

。

【0116】

(3) アルコキシ基(-OR₁₀₅)としては、R₁₀₅は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

【0117】

(4) アリールオキシ基としては、アリール基としてフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、C₁～C₄のアルコキシ基、C₁～C₄のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有しても良い。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。

【0118】

(5) 置換メルカプト基またはアリールメルカプト基としては、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。

[0119]

(6) アルキル置換アミノ基としては、アルキル基は(2)で定義したアルキル基を表す。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-プロピルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基等が挙げられる。

[0120]

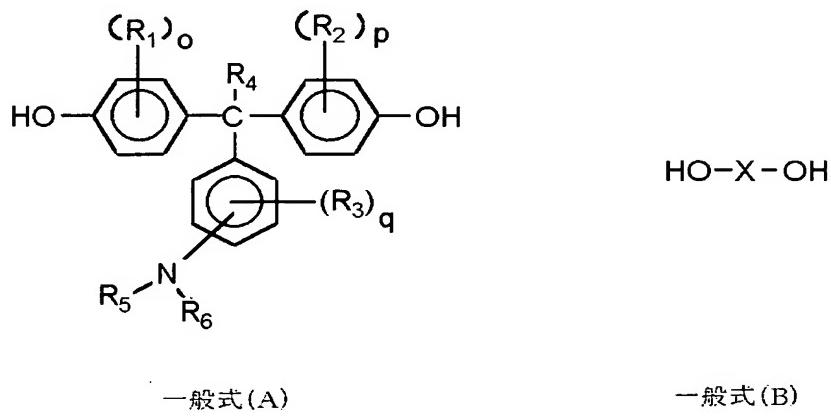
(7) アシル基としては、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

[0 1 2 1]

Xは下記一般式（A）のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物をホスゲン法、エステル交換法等を用い重合するとき、下記一般式（B）のジオール化合物を併用することにより主鎖中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネート樹脂はランダム共重合体、又はブロック共重合体となる。また、Xは下記一般式（A）のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物と下記一般式（B）から誘導されるビスクロロホーメートとの重合反応によっても繰り返し単位中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネートは交互共重合体となる。

[0 1 2 2]

【化4】



【0123】

一般式（B）のジオール化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。

1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の脂肪族ジオールや1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等の環状脂肪族ジオールが挙げられる。

【0124】

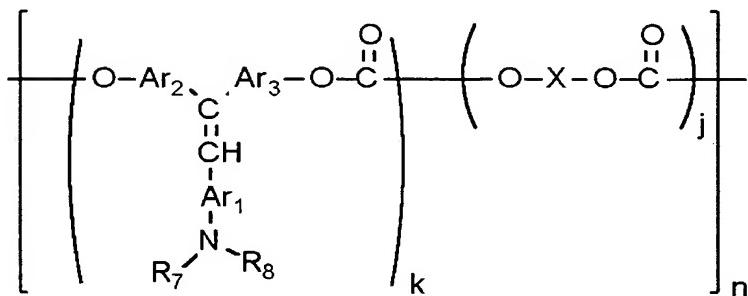
また、芳香環を有するジオールとしては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロ pentan、2, 2-ビス（3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルオキシド、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン、9, 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）キサンテン、エチレングリコール-ビス（4-ヒドロキシベンゾエート）、ジエチレングリコール-ビス（4-ヒドロキシベンゾエート）、トリエチレングリコール-ビス（4-ヒドロ

キシベンゾエート) 1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-テトラメチルジシロキサン、フェノール変性シリコーンオイル等が挙げられる。

【0125】

【化5】

(一般式2)



【0126】

式中、R₇、R₈は置換もしくは無置換のアリール基、Ar₁、Ar₂、Ar₃は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、一般式1の場合と同じである。

【0127】

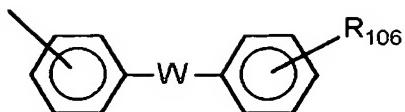
[一般式2の具体例]

R₇、R₈は置換もしくは無置換のアリール基を表すが、その具体例としては以下のものを挙げることができ、同一であっても異なってもよい。

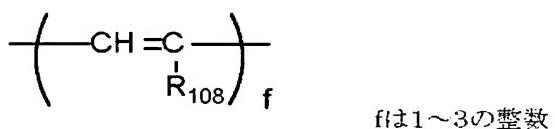
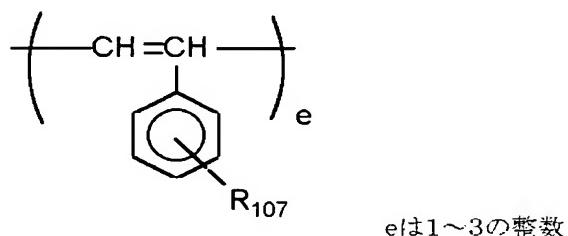
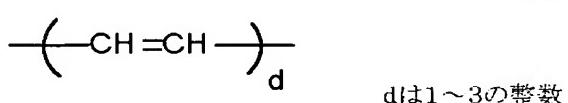
【0128】

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、縮合多環基としてナフチル基、ピレン基、2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレン基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテニリデンフェニル基、非縮合多環基としてビフェニリル基、ターフェニリル基、または、

【化6】



ここで、Wは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 及び以下の2価基を表す。



で表される。

【0129】

複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフラニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

【0130】

また、Ar₁、Ar₂およびAr₃で示されるアリレン基としてはR₇およびR₈で示したアリール基の2価基が挙げられ、同一であっても異なってもよい。

【0131】

上述のアリール基及びアリレン基は以下に示す基を置換基として有してもよい。また、これら置換基は上記一般式中のR₁₀₆、R₁₀₇、R₁₀₈の具体例として表される。

【0132】

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

【0133】

(2) アルキル基としては、好ましくは、C₁～C₁₂とりわけC₁～C₁₈、さらに好ましくはC₁～C₄の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基はさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、C₁～C₄のアルコキシ基、フェニル基、又はハロゲン原子、C₁～C₄のアルキル基もしくはC₁～C₄のアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有しても良い。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

【0134】

(3) アルコキシ基(-OR₁₀₉)としては、R₁₀₉は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

【0135】

(4) アリールオキシ基としては、アリール基としてフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、C₁～C₄のアルコキシ基、C₁～C₄のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有しても良い。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。

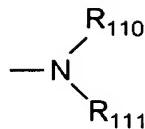
【0136】

(5) 置換メルカプト基またはアリールメルカプト基としては、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。

【0137】

(6)

【化7】



式中、 R_{110} 及び R_{111} は各々独立に（2）で定義したアルキル基またはアリール基を表し、アリール基としては例えばフェニル基、ビフェニル基、またはナフチル基が挙げられ、これらは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有しても良い。またアリール基上の炭素原子と共同で環を形成しても良い。具体的には、ジエチルアミノ基、 $\text{N}-\text{メチル-N-フェニルアミノ基}$ 、 $\text{N}, \text{N-ジフェニルアミノ基}$ 、 $\text{N}, \text{N-ジ(p-トリル)アミノ基}$ 、ジベンジルアミノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、ユロリジル基等が挙げられる。

【0138】

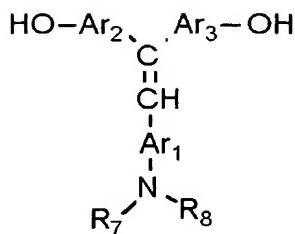
(7) メチレンジオキシ基、またはメチレンジチオ基等のアルキレンジオキシ基またはアルキレンジチオ基、等が挙げられる。

【0139】

Xは下記一般式 (C) のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物をホスゲン法、エステル交換法等を用い重合するとき、下記一般式 (B) のジオール化合物を併用することにより主鎖中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネート樹脂はランダム共重合体、又はブロック共重合体となる。また、Xは下記一般式 (C) のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物と下記一般式 (B) から誘導されるビスクロロホーメートとの重合反応によっても繰り返し単位中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネートは交互共重合体となる。

【0140】

【化8】



一般式(C)



一般式(B)

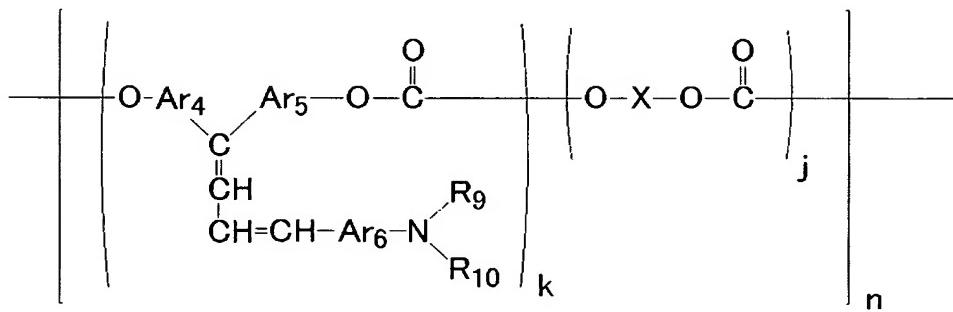
【0141】

一般式(B)のジオール化合物は一般式1と同じものが挙げられる。

【0142】

【化9】

(一般式3)



【0143】

式中、R₉、R₁₀は置換もしくは無置換のアリール基、Ar₄、Ar₅、Ar₆は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、一般式1の場合と同じである。

【0144】

[一般式3の具体例]

R₉、R₁₀は置換もしくは無置換のアリール基を表すが、その具体例としては以下のものを挙げることができ、同一であっても異なってもよい。

【0145】

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、縮合多環基としてナフチル基、ピレン基、2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレ

ニル基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテニリデンフェニル基、非縮合多環基としてビフェニリル基、ターフェニリル基などが挙げられる。

【0146】

複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフラニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

【0147】

また、Ar₄、Ar₅、およびAr₆で示されるアリレン基としてはR₉およびR₁₀で示したアリール基の2価基が挙げられ、同一であっても異なってもよい。上述のアリール基及びアリレン基は以下に示す基を置換基として有してもよい。

【0148】

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

【0149】

(2) アルキル基としては、好ましくは、C₁～C₁₂とりわけC₁～C₈、さらに好ましくはC₁～C₄の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基はさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、C₁～C₄のアルコキシ基、フェニル基、又はハロゲン原子、C₁～C₄のアルキル基もしくはC₁～C₄のアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有しても良い。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

【0150】

(3) アルコキシ基(-OR₁₁₂)としては、R₁₁₂は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ

基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

【0151】

(4) アリールオキシ基としては、アリール基としてフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、C₁～C₄のアルコキシ基、C₁～C₄のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有しても良い。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。

【0152】

(5) 置換メルカプト基またはアリールメルカプト基としては、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。

【0153】

(6) アルキル置換アミノ基としては、アルキル基は(2)で定義したアルキル基を表す。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-プロピルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基等が挙げられる。

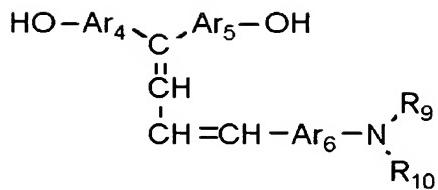
【0154】

(7) アシル基；具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

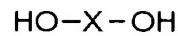
【0155】

Xは下記一般式(D)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物をホスゲン法、エステル交換法等を用い重合するとき、下記一般式(B)のジオール化合物を併用することにより主鎖中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネート樹脂はランダム共重合体、又はブロック共重合体となる。また、Xは下記一般式(D)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物と下記一般式(B)から誘導されるビスクロロホーメートとの重合反応によっても繰り返し単位中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネートは交互共重合体となる。

【化10】



一般式(D)



一般式(B)

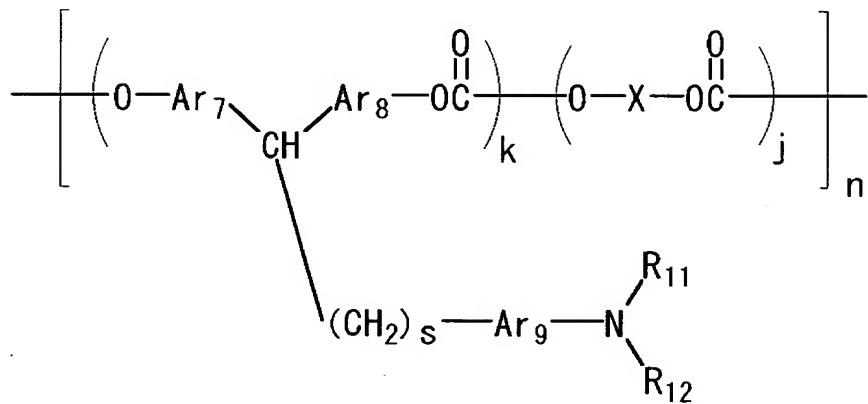
【0156】

一般式(B)のジオール化合物は一般式1と同じものが挙げられる。

【0157】

【化11】

(一般式4)



【0158】

式中、 R_{11} 、 R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 は同一又は異なるアリレン基、 s は1～5の整数を表す。 X 、 k 、 j および n は、一般式1の場合と同じである。

【0159】

[一般式4の具体例]

R_{11} 、 R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基を表すが、その具体例としては以下のものを挙げることができ、同一であっても異なってもよい。

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、縮合多環基としてナフチル基、ピレ

ニル基、2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレン基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテニリデンフェニル基、非縮合多環基としてビフェニリル基、ターフェニリル基などが挙げられる。

複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフラニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

【0160】

また、Ar₇、Ar₈、およびAr₉で示されるアリレン基としてはR₁₁およびR₁₂で示したアリール基の2価基が挙げられ、同一であっても異なってよい。

【0161】

上述のアリール基及びアリレン基は以下に示す基を置換基として有してもよい。

【0162】

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

【0163】

(2) アルキル基としては、好ましくは、C₁～C₁₂とりわけC₁～C₈、さらに好ましくはC₁～C₄の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基はさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、C₁～C₄のアルコキシ基、フェニル基、又はハロゲン原子、C₁～C₄のアルキル基もしくはC₁～C₄のアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有しても良い。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

【0164】

(3) アルコキシ基(-OR₁₁₃)としては、R₁₁₃は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、

i-プロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

【0165】

(4) アリールオキシ基としては、アリール基としてフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、C₁～C₄のアルコキシ基、C₁～C₄のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有しても良い。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。

【0166】

(5) 置換メルカプト基またはアリールメルカプト基としては、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。

【0167】

(6) アルキル置換アミノ基としては、アルキル基は(2)で定義したアルキル基を表す。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-プロピルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基等が挙げられる。

【0168】

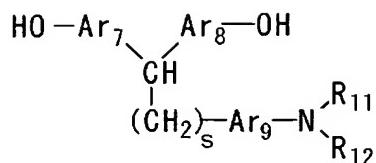
(7) アシリル基としては、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

【0169】

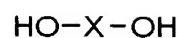
Xは下記一般式(E)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物をホスゲン法、エステル交換法等を用い重合するとき、下記一般式(B)のジオール化合物を併用することにより主鎖中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネート樹脂はランダム共重合体、又はブロック共重合体となる。また、Xは下記一般式(E)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物と下記一般式(B)から誘導されるビスクロロホーメートとの重合反応によっても繰り返し単位中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネートは交互共重合体となる。

【0170】

【化12】



一般式(E)

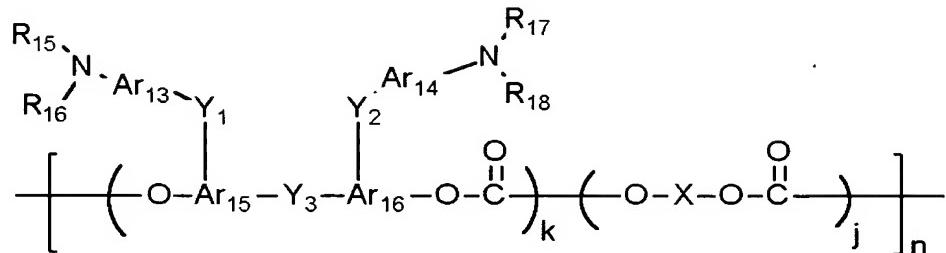


一般式(B)

【0171】

【化13】

(一般式5)



【0172】

式中、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈は置換もしくは無置換のアリール基、Ar₁₃、Ar₁₄、Ar₁₅、Ar₁₆は同一又は異なるアリレン基、Y₁、Y₂、Y₃は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表し同一であっても異なってもよい。X、k、jおよびnは、一般式1の場合と同じである。

【0173】

[一般式5の具体例]

R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈は置換もしくは無置換のアリール基を表すが、その具体例としては以下のものを挙げることができ、同一であっても異なってもよい。

【0174】

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、縮合多環基としてナフチル基、ピレ

ニル基、2-フルオレニル基、9, 9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレン基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテニリデンフェニル基、非縮合多環基としてビフェニリル基、ターフェニリル基などが挙げられる。

複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフラニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

【0175】

また、Ar₁₃、Ar₁₄、Ar₁₅およびAr₁₆で示されるアリレン基としては、R₁₅、R₁₆、R₁₇およびR₁₈で示した上記のアリール基の2価基が挙げられ、同一であっても異なってもよい。

【0176】

上述のアリール基及びアリレン基は以下に示す基を置換基として有してもよい。

【0177】

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

【0178】

(2) アルキル基としては、好ましくは、C₁～C₁₂とりわけC₁～C₈、さらに好ましくはC₁～C₄の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基はさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、C₁～C₄のアルコキシ基、フェニル基、又はハロゲン原子、C₁～C₄のアルキル基もしくはC₁～C₄のアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有しても良い。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

【0179】

(3) アルコキシ基(-OR₁₁₅)としては、R₁₁₅は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、

i-プロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

【0180】

(4) アリールオキシ基としては、アリール基としてフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、C₁～C₄のアルコキシ基、C₁～C₄のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有しても良い。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。

【0181】

Y₁、Y₂、Y₃は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基、を表し同一であっても異なってもよい。

【0182】

アルキレン基としては、上記(2)で示したアルキル基より誘導される2価基を表す。具体的には、メチレン基、エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、2-メチル-1, 3-プロピレン基、ジフルオロメチレン基、ヒドロキシエチレン基、シアノエチレン基、メトキシエチレン基、フェニルメチレン基、4-メチルフェニルメチレン基、2, 2-プロピレン基、2, 2-ブチレン基、ジフェニルメチレン基等を挙げることができる。

【0183】

シクロアルキレン基としては、1, 1-シクロペンチレン基、1, 1-シクロヘキシレン基、1, 1-シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0184】

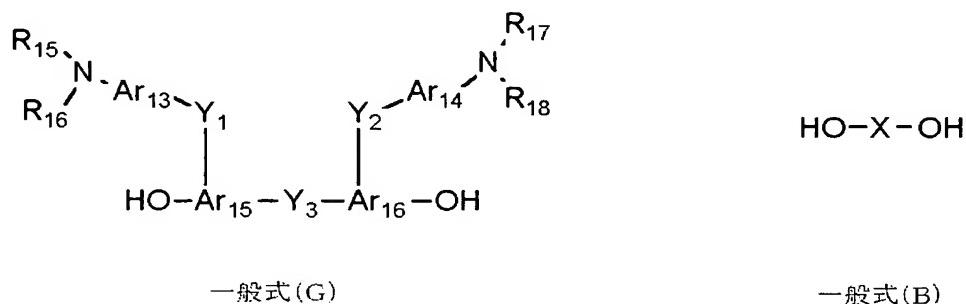
アルキレンエーテル基としては、ジメチレンエーテル基、ジエチレンエーテル基、エチレンメチレンエーテル基、ビス(トリエチレン)エーテル基、ポリテトラメチレンエーテル基等が挙げられる。

【0185】

Xは下記一般式（G）のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物をホスゲン法、エステル交換法等を用い重合するとき、下記一般式（B）のジオール化合物を併用することにより主鎖中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネート樹脂はランダム共重合体、又はブロック共重合体となる。また、Xは下記一般式（G）のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物と下記一般式（B）から誘導されるビスクロロホーメートとの重合反応によっても繰り返し単位中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネートは交互共重合体となる。

【0186】

【化14】



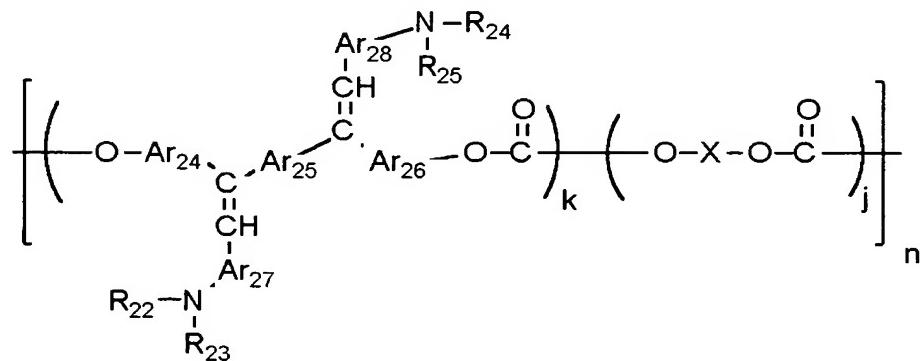
【0187】

一般式（B）のジオール化合物は一般式1と同じものが挙げられる。

【0188】

【化15】

(一般式6)



【0189】

式中、R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅は置換もしくは無置換のアリール基、Ar₂₄、Ar₂₅、Ar₂₆、Ar₂₇、Ar₂₈は同一又は異なるアリレン基を表す。X、k、jおよびnは、一般式1の場合と同じである。

【0190】

[一般式6の具体例]

R₂₂、R₂₃、R₂₄、R₂₅は置換もしくは無置換のアリール基を表すが、その具体例としては以下のものを挙げることができ、同一であっても異なってもよい。

【0191】

芳香族炭化水素基としては、フェニル基、縮合多環基としてナフチル基、ピレン基、2-フルオレニル基、9,9-ジメチル-2-フルオレニル基、アズレン基、アントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、フルオレニリデンフェニル基、5H-ジベンゾ[a,d]シクロヘプテニリデンフェニル基、非縮合多環基としてビフェニリル基、ターフェニリル基などが挙げられる。

【0192】

複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基、ベンゾフラニル基、カルバゾリル基などが挙げられる。

【0193】

また、Ar₂₄、Ar₂₅、Ar₂₆、Ar₂₇およびAr₂₈で示されるアリレン基としては、R₂₂、R₂₃、R₂₄およびR₂₅で示した上記のアリール基の2価基が挙げられ、同一であっても異なってもよい。

【0194】

上述のアリール基及びアリレン基は以下に示す基を置換基として有してもよい。

【0195】

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

【0196】

(2) アルキル基としては、好ましくは、C₁～C₁₂とりわけC₁～C₈、さらに好ましくはC₁～C₄の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのア

ルキル基はさらにフッ素原子、水酸基、シアノ基、C₁～C₄のアルコキシ基、フェニル基、又はハロゲン原子、C₁～C₄のアルキル基もしくはC₁～C₄のアルコキシ基で置換されたフェニル基を含有しても良い。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、s-ブチル基、n-ブチル基、i-ブチル基、トリフルオロメチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、2-エトキシエチル基、2-メトキシエチル基、ベンジル基、4-クロロベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-フェニルベンジル基等が挙げられる。

【0197】

(3) アルコキシ基(-OR₁₁₈)としては、R₁₁₈は(2)で定義したアルキル基を表わす。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、i-ブトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等が挙げられる。

【0198】

(4) アリールオキシ基としては、アリール基としてフェニル基、ナフチル基が挙げられる。これは、C₁～C₄のアルコキシ基、C₁～C₄のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有しても良い。具体的には、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、6-メチル-2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。

【0199】

(5) 置換メルカプト基またはアリールメルカプト基としては、具体的にはメチルチオ基、エチルチオ基、フェニルチオ基、p-メチルフェニルチオ基等が挙げられる。

【0200】

(6) アルキル置換アミノ基としては、アルキル基は(2)で定義したアルキル基を表す。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-プロピルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基等が挙げられる。

【0201】

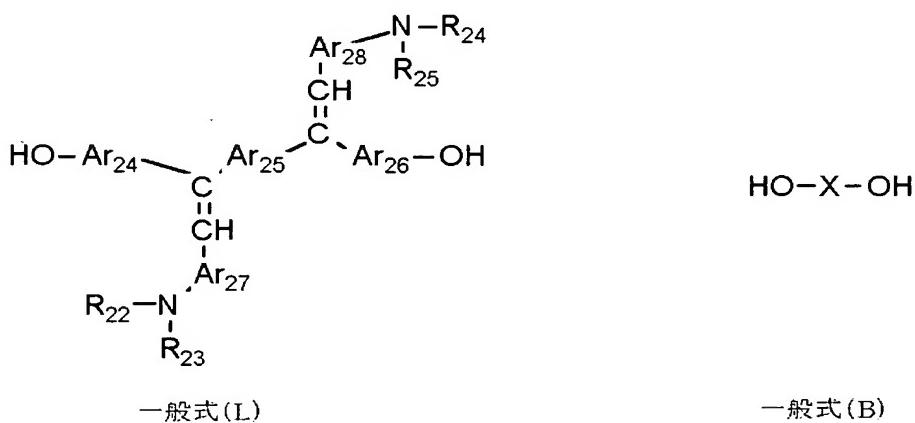
(7) アシリル基としては、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、マロニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

【0202】

Xは下記一般式(L)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物をホスゲン法、エステル交換法等を用い重合するとき、下記一般式(B)のジオール化合物を併用することにより主鎖中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネート樹脂はランダム共重合体、又はブロック共重合体となる。また、Xは下記一般式(L)のトリアリールアミノ基を有するジオール化合物と下記一般式(B)から誘導されるビスクロロホーメートとの重合反応によっても繰り返し単位中に導入される。この場合、製造されるポリカーボネートは交互共重合体となる。

【0203】

【化16】



【0204】

一般式(B)のジオール化合物は一般式1と同じものが挙げられる。

【0205】

その他、トリアリールアミン構造を分岐鎖に有するポリカーボネートとしては、特開平6-234838号公報、特開平6-234839号公報、特開平6-295077号公報、特開平7-325409号公報、特開平9-297419号公報、特開平9-80783号公報、特開平9-80784号公報、特開平9

-80772号公報、特開平9-265201号公報などに記載の化合物が例示される。

【0206】

高分子電荷輸送物質のうち、電気的に不活性な構造を有する繰り返し単位は、トリアリールアミン構造のような光導電性を示さない化学構造をもつ单量体を指す。この代表的なものとしては、上記一般式（B）に記載の繰り返し単位を挙げることができる。

以上の高分子電荷輸送物質は、単独でも2種以上の混合物として用いてよい。

【0207】

電荷発生層を形成する方法としては、大きく分けて真空薄膜作製法と溶液分散系からのキャスティング法がある。

前者の方法には、真空蒸着法、グロー放電分解法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、CVD（化学気相成長）法などがあり、上述した無機系材料や有機系材料からなる層が良好に形成できる。

また、キャスティング法によって電荷発生層を設けるには、上述した無機系又は有機系電荷発生物質を、必要ならばバインダー樹脂と共にテトラヒドロフラン、シクロヘキサン、ジオキサン、ジクロロエタン、ブタノンなどの溶媒を用いてボールミル、アトライター、サンドミルなどにより分散し、分散液を適度に希釈して塗布すればよい。塗布は、浸漬塗工法、スプレーコート法、ビードコート法などにより行なうことが出来る。

【0208】

以上のようにして設けられる電荷発生層の膜厚は、0.01～5μm程度が適当であり、好ましくは0.05～2μmである。

【0209】

次に、電荷輸送層26について説明する。

電荷輸送層は、電荷輸送成分とバインダー成分を主成分とする混合物又は共重合体を適当な溶剤に溶解又は分散し、これを塗布、乾燥することにより形成する。

【0210】

電荷輸送層のバインダー成分として用いることのできる高分子化合物としては、例えば、ポリスチレン、スチレン／アクリロニトリル共重合体、スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂などの熱可塑性又は熱硬化性樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0211】

これらの高分子化合物は、単独又は2種以上の混合物として、或いはそれらの原料モノマー2種以上からなる共重合体として、更には、電荷輸送物質と共に重合して用いることができる。

但し、保護層を成膜する際、電荷輸送層と保護層との界面を不明瞭にするためには、電荷輸送層のバインダー成分にはポリスチレン、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート、フェノール樹脂などの溶剤可溶性の樹脂を選択することが望ましい。

【0212】

電荷輸送層の環境変動に対する安定性確保させる目的として、電気的に不活性な高分子化合物を用いる場合には、例えばポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素樹脂、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル／スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／アクリロニトリル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体等が有効である。

【0213】

ここで、電気的に不活性な高分子化合物とは、トリアリールアミン構造のような光導電性を示す化学構造を含まない高分子化合物を指す。

また、電気的に不活性な構造を有する繰り返し単位は、トリアリールアミン構

造のような光導電性を示さない化学構造をもつ単量体から形成されるものであり、この代表的なものとしては、上記一般式（B）に記載の繰り返し単位を挙げることができる。

【0214】

これらの樹脂を添加剤としてバインダー樹脂と併用する場合、光減衰感度の制約から、その添加量は 50 w t % 以下とすることが好ましい。

【0215】

電荷輸送物質に用いることのできる材料としては、上述の低分子型の電子輸送物質、正孔輸送物質及び高分子電荷輸送物質が挙げられる。

低分子型の電荷輸送物質を用いる場合、その使用量は樹脂成分 100 重量部に対して 40 ~ 200 重量部、好ましくは 70 ~ 150 重量部程度が適当である。また、高分子電荷輸送物質を用いる場合、電荷輸送成分 100 重量部に対して樹脂成分が 0 ~ 500 重量部、好ましくは 0 ~ 150 重量部程度の割合で共重合された材料が好ましく用いられる。

【0216】

また、電荷輸送層に 2 種以上の電荷輸送物質を含有させる場合、これらのイオン化ポテンシャル差は小さい方が好ましく、具体的にはイオン化ポテンシャル差を 0.15 eV 以下とすることにより、一方の電荷輸送物質が他方の電荷輸送物質の電荷トラップとなることを防止することができる。

【0217】

また、保護層を設けた感光体はこれを設けないものと比較して感度特性上、不利となるケースが多い。これを補償するため、電荷輸送層の電荷移動度は高く、低電界領域における電荷移動度も十分に高くすることが好ましい。

具体的には電荷輸送層または後述する保護層の電荷移動度が、電界強度 $4 \times 10^{-5} \text{ V/cm}$ の場合に $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上で、且つ電荷移動度に対する電界強度依存性が以下に定義する値として、 $\beta \leq 1.6 \times 10^{-3}$ を満たすことが好ましい。

【0218】

ここで、電荷移動度の電界強度依存性は次のようにして大小を判断することが

できる。

即ち、電界強度を低い値から高い値へ変えた場合の電荷移動度の変化を、縦軸に電荷移動度（単位： $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ）、横軸に電界強度の平方根（単位： $\text{V}^{1/2}/\text{cm}^{1/2}$ ）として片対数グラフにプロットする。次に、プロットを結ぶ近似直線を引く。この具体例を図11に記す。この直線の傾きが大きくなるほど、電荷移動度の電界強度依存性が大きいと解釈される。この大きさを定量的に取り扱う式として、本発明では次の式〔1〕を用いる。

$$\beta = \log \mu / E^{1/2} \quad [1]$$

【0219】

上記式〔1〕における β が大きい電荷輸送層ほど、電荷移動度の電界強度依存性が高いと解釈される。多くの場合、 β が大きい電荷輸送層は低電界領域での電荷移動度が低くなる。このときの感光体の静電特性面への影響として、残留電位の上昇や帯電電位を下げて感光体を使用する場合に、応答性が劣ってしまうケースが挙げられる。

【0220】

高感度化を満足させるには、電荷輸送成分の配合量を、樹脂成分100重量部に対して70重量部以上とすることが好ましい。

【0221】

電荷輸送層塗工液を調製する際に使用できる分散溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブなどのエーテル類、トルエン、キシレンなどの芳香族類、クロロベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等を挙げることができる。これらの溶媒は単独としてまたは混合して用いることができる。

【0222】

また、必要により、電荷輸送層中に後述する酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤などの低分子化合物およびレベリング剤を添加することもできる。これらの化合物は単独または2種以上の混合物として用いることができる。低分子化合物の使用量は、高分子化合物100重量部に対して0.1～50重量部、好ま

しくは、0.1～20重量部であり、レベリング剤の使用量は、高分子化合物100重量部に対して0.001～5重量部程度が適當である。

【0223】

塗工方法としては浸漬法、スプレー塗工法、リングコート法、ロールコータ法、グラビア塗工法、ノズルコート法、スクリーン印刷法等が採用される。

【0224】

電荷輸送層の膜厚は、15～40 μm 程度が適當であり、好ましくは15～30 μm 程度、解像力が要求される場合、25 μm 以下が適當である。

【0225】

次に、感光層22が混合型（以下、混合型感光層と称す。）の場合について説明する。

混合型感光層は、感光層材料を適當な溶剤に溶解又は分散し、これを塗布、乾燥することにより形成できる。塗工方法は先の電荷輸送層の説明で挙げた方法が用いられる。

混合型感光層に用いるバインダー樹脂、電荷発生物質、電荷輸送物質は、前述の材料を用いることができる。

【0226】

また、必要により酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤などの低分子化合物やレベリング剤を添加することもでき、これらの化合物は単独でも2種以上の混合物として用いてもよい。低分子化合物の使用量は、高分子化合物100重量部に対して0.1～100重量部、好ましくは、0.1～30重量部、レベリング剤の使用量は、高分子化合物100重量部に対して0.001～5重量部程度が適當である。

【0227】

混合型感光層の膜厚は、5～50 μm 程度が適當であり、好ましくは、10～35 μm 程度、解像力が要求される場合には10～28 μm 程度が適當である。

【0228】

次に、保護層23について説明する。

本発明における保護層とは、感光層の表面に対して摩耗性ないし摺動性を改良

するために設けられる最表面層をさす。

保護層は樹脂単独であっても良く、フィラーないし摺動性改良剤と樹脂を混合して形成することができる。保護層に用いることのできる樹脂は、電荷発生層で用いられるバインダー樹脂及び高分子型の電荷輸送物質が用いられる。

熱可塑性樹脂を用いる場合は、保護層を成膜する際に、感光層（電荷輸送層）との界面形成を防止するため、感光層（電荷輸送層）に用いたバインダー樹脂と同一とするなどの互いの樹脂が相溶する材料を選択することが好ましい。

【0229】

また、保護層塗工終了1時間後と加熱乾燥後の保護層の重量比として、

$$1.3 < (\text{塗工終了1時間後} / \text{加熱乾燥後}) < 1.9$$

の関係をもたせると、感光層中の電荷輸送物質が適度に保護層中に拡散し、感光層から保護層への十分な光誘起電荷が注入される。なお、塗工終了1時間は25±3℃、53±5%RHの条件下に1時間置かれることを意味する。

【0230】

また、架橋性樹脂を用いる際には、保護層中を光誘起電荷キャリアが通過できる程度に電荷輸送性の官能基を架橋樹脂中に結合させるか、高分子電荷輸送物質を配合する必要がある。低分子型の電荷輸送物質と架橋樹脂とを混合することが可能で有れば、低分子型の電荷輸送物質を混合しても良いが、保護層中に固定できずに低分子成分が表面に析出することがある。

【0231】

保護層に用いられるフィラーとしては酸化チタン、シリカ、シリコーンゴム、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化マグネシウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。特に、シリカとα-アルミナは、静電特性面の安定性が高く、耐久性向上効果が大きい。

これらのフィラーは塗工液及び塗工膜中の分散性向上を目的として、表面処理剤による表面の改質が施されてもよい。

【0232】

また、摺動性を向上する目的で、例えば特開平11-212284号公報に記

載のポリオレフィン微粒子、特開平11-258843号公報に記載のフッ素オイル、特開平11-265082号公報に記載のシリコーン樹脂粉体、特開平11-271999号公報に記載のシリコーンオイル、特開平11-295911号公報に記載のビニル系熱可塑性ポリマー又は縮合系熱可塑性ポリマーからなる有機高分子球状微粒子、特開平11-305470号公報に記載のフッ素樹脂粉体等の摺動性改良剤が用いられる。

【0233】

保護層用塗工液は、フィラーないし摺動性改良剤とバインダー樹脂を適當な溶媒を用いて調製する。必要に応じてフィラーないし摺動性改良剤は分散（塊碎）される。

【0234】

露光部電位の低減化を目的として保護層中に固有抵抗低下剤を含有することができる。固有抵抗低下剤としては、例えば、多価アルコールの部分的脂肪酸エステル（ソルビタンモノ脂肪酸エステル、脂肪酸ペンタエリスリトール等）、脂肪アルコールのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸のエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの部分脂肪酸エ斯特ルのエチレンオキサイド付加物、カルボン酸誘導体を挙げることができる。

【0235】

保護層用塗工液を調製する際に使用できる分散溶媒は、例えば、先の電荷輸送層の説明で挙げたケトン類、エーテル類、芳香族化合物類、ハロゲン化合物類、エステル類等である。

フィラーおよび摺動性改良剤の粉碎（塊碎）及び分散は、ボールミル、振動ミル、サンドミル、K D ミル、3本ロールミル、圧力式ホモジナイザー、液衝突型分散器、高圧ジェット分散装置、超音波分散等により行うことができる。

【0236】

保護層のフィラーないし摺動性改良剤の含有量は、保護層全固形分の5～70 wt %が好ましく、より好ましくは10 wt %以上である。5 wt %未満であると保護層としての十分な効果が得られない。一方、フィラー含有率が70 wt %

を上回ると、表面平滑な膜形成が困難となるため、これを超えないことが好ましい。

保護層の塗工方法は、電荷輸送層の説明で挙げた方法が用いられる。特にスプレー塗工法とリングコート法は、生産上、品質の安定性を確保し易い方法であり、好適である。

【0237】

保護層の膜厚は $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $2 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ である。この膜厚を $0.5 \mu\text{m}$ 未満にすると耐久性や摺動性向上効果が小さくなり有用性がなくなる。他方、この層の膜厚を $2 \mu\text{m}$ 以上にすれば、概ねプロセスの寿命に匹敵する耐久性が得られるので極めて有用である。

【0238】

一般に、保護層膜厚の2乗に比例して露光部電位は増加するため、用いられる画像形成装置の露光-現像間時間よりも屈曲時間が短くなる範囲で保護層膜厚を設定する方が感光層ないし保護層内の遅延キャリアの滞留を未然に防止でき、残像画像の出力防止に有利である。但し、 35 msec 以上の露光-現像間時間の時間変化に対する電子写真感光体の露光部電位の変化量が 700 V/sec 以下である本発明によれば、この制約は不要で、保護層膜厚の厚膜化に応じた感光体のロングライフ化が享受される。但し、必要以上の保護層膜厚の厚膜化は、感光体のコストアップとなるため、その最大値は概ね $10 \mu\text{m}$ 程度が適当である。

【0239】

また、必要により保護層中に酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤などの低分子化合物やレベリング剤を添加することもでき、これらの化合物は単独でも2種以上の混合物として用いてもよい。

【0240】

本発明に用いられる電子写真感光体には、導電性支持体と混合型感光層又は電荷発生層との間に下引き層24を設けることが出来る。下引き層は、接着性の向上、モワレの防止、上層の塗工性の改良、残留電位の低減、導電性支持体からの電荷注入の防止などの目的で設けられる。

【0241】

下引き層は一般に樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に溶剤を用いて感光層を塗布することを考慮すると、一般的の有機溶剤に対して耐溶解性の高い樹脂であることが望ましく、このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウムなどの水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロンなどのアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、アルキッドーメラミン樹脂、エポキシ樹脂など三次元網目構造を形成する硬化型樹脂などが挙げられる。

また、下引き層には、酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニア、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物、或いは金属硫化物、金属窒化物などの微粉末を加えてもよい。

【0242】

これらの下引き層は、前述の感光層と同様、適当な溶媒及び塗工法を用いて形成することが出来る。

【0243】

更に下引き層としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤などを使用して、例えばゾルーゲル法などにより形成した金属酸化物層も有用である。

この他に、アルミナを陽極酸化により設けたもの、ポリパラキシリレン（パリレン）などの有機物、酸化ケイ素、酸化スズ、酸化チタン、ITO、セリアなどの無機物を真空薄膜作製法にて設けたものも下引き層として良好に使用できる。

【0244】

下引き層の膜厚は0.1～5μmが適当である。

【0245】

また、本発明においては、感光体表面層のガスバリアー性向上、及び耐環境性改善のため、各層に酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、低分子電荷輸送物質及びレベリング剤を添加することが出来る。これらの化合物の代表的な材料を以下に記す。

【0246】

各層に添加できる酸化防止剤として、例えば次の（a）～（d）のものが挙げ

られるがこれらに限定されるものではない。

【0247】

(a) フェノール系酸化防止剤

2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェノール) プロピオネート、スチレン化フェノール、4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、シクロヘキシリフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2, 2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-*i*-プロピリデンビスフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリスメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) イソシアネート、トリス[β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニル-オキシエチル] イソシアネート、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) など。

【0248】

(b) アミン系酸化防止剤

フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、N, N'-ジ- β -ナフチル-*p*-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシリ-N'-フェニル-*p*-フェニレンジアミン、N-フェニレン-N'-*i*-プロピル-*p*-フェニレンジアミン、アルドール- α -ナフチルアミン、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジ

ハイドロキノリンなど。

【0249】

(c) 硫黄系酸化防止剤

チオビス（ β -ナフトール）、チオビス（N-フェニル- β -ナフチルアミン）、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、ドデシルメルカプタン、テトラメチルチウラムモノサルファイド、テトラメチルチウラムジサルファイド、ニッケルジブチルチオカルバメート、イソプロピルキサンテート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなど。

【0250】

(d) リン系酸化防止剤

トリフェニルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、フェニルイソデシルホスファイト、トリ（ノニルフェニル）ホスファイト、4, 4' -ブチリデンービス（3-メチル-6-t-ブチルフェニル-ジトリデシルホスファイト）、ジステアリル-ペンタエリスリトールジホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイトなど。

【0251】

各層に添加できる可塑剤として、例えば次の（a）～（m）のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0252】

(a) リン酸エステル系可塑剤

リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリクロルエチル、リン酸クレジルジフェニル、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニルなど。

【0253】

(b) フタル酸エステル系可塑剤

フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソノニ

ル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ブチルラウリル、フタル酸メチルオレイル、フタル酸オクチルデシル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチルなど。

【0254】

(c) 芳香族カルボン酸エステル系可塑剤

トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリー n -オクチル、オキシ安息香酸オクチルなど。

【0255】

(d) 脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤

アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジー n -ヘキシル、アジピン酸ジー2-エチルヘキシル、アジピン酸ジー n -オクチル、アジピン酸- n -オクチル- n -デシル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジカプリル、アゼライン酸ジー2-エチルヘキシル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジー n -オクチル、セバシン酸ジー2-エチルヘキシル、セバシン酸ジー2-エトキシエチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、テトラヒドロフタル酸ジー n -オクチルなど。

【0256】

(e) 脂肪酸エステル誘導体

オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、ペンタエリスリトールエステル、ジペンタエリスリトールヘキサエステル、トリアセチン、トリブチリンなど。

【0257】

(f) オキシ酸エステル系可塑剤

アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチルなど。

【0258】

(g) エポキシ可塑剤

エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ブチル、エポ

キシステアリン酸デシル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ベンジル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジデシルなど。

【0259】

(h) 二価アルコールエステル系可塑剤

ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジー2-エチルブチラートなど。

【0260】

(i) 含塩素可塑剤

塩素化パラフィン、塩素化ジフェニル、塩素化脂肪酸メチル、メトキシ塩素化脂肪酸メチルなど。

【0261】

(j) ポリエステル系可塑剤

ポリプロピレンアジペート、ポリプロピレンセバケート、ポリエステル、アセチル化ポリエステルなど。

【0262】

(k) スルホン酸誘導体

p-トルエンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンエチルアミド、o-トルエンスルホンエチルアミド、トルエンスルホン-N-エチルアミド、p-トルエンスルホン-N-シクロヘキシルアミドなど。

【0263】

(l) クエン酸誘導体

クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリー2-エチルヘキシル、アセチルクエン酸-n-オクチルデシルなど。

【0264】

(m) その他

ターフェニル、部分水添ターフェニル、ショウノウ、2-ニトロジフェニル、ジノニルナフタリン、アビエチン酸メチルなど。

【0265】

各層に添加できる紫外線吸収剤として、例えば次の（a）～（f）のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0266】

(a) ベンゾフェノン系

2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' -ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなど。

【0267】

(b) サルシレート系

フェニルサルシレート、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル-3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなど。

【0268】

(c) ベンゾトリアゾール系

(2' -ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、(2' -ヒドロキシ-5' -メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、(2' -ヒドロキシ-3' -t-ブチル-5' -メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾールなど。

【0269】

(d) シアノアクリレート系

エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、メチル-2-カルボメトキシ-3-(パラメトキシ) アクリレートなど。

【0270】

(e) クエンチャー (金属錯塩系)

ニッケル [2, 2' -チオビス (4-t-オクチル) フェノレート] ノルマルブチルアミン、ニッケルジブチルジチオカルバメート、コバルトジシクロヘキシリジチオホスフェートなど。

【0271】

(f) HALS (ヒンダードアミン)

ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、1-[2-[3-(3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2，2，6，6-テトラメチルピリジン、8-ベンジル-7，7，9，9-テトラメチル-3-オクチル-1，3，8-トリアザスピロ[4，5]ウンデカン-2，4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジンなど。

【0272】

各層に添加できる低分子電荷輸送物質は、電荷発生層25の説明に記載したものの同じものを用いることが出来る。

【0273】

【実施例】

以下、実施例によって本発明具体的にを説明する。

始めに、本発明に関わる測定方法について述べる。

【0274】

(1) 感光体の屈曲時間測定

特開2000-275872号公報に記載の感光体の特性評価装置を用い、この装置における露光と現像間時間(Ted)に対する露光部電位(VL)の変化と屈曲時間を求めた。

測定条件は以下の条件で行った。

線速(mm/s) : 160

副走査方向解像度(dpi) : 400

像面静止パワー(mW) : 0.30 (露光量: 0.4 μJ/cm²)

除電装置: 作動

帯電器: 感光体の帯電電位が-800V

となるように調整した。

露光と現像間時間(Ted)の調節は現像部に相当する表面電位プローブの露光ステーションに対する設置角度を変化させることで調整した。

【0275】

(2) 膜厚測定

渦電流方式膜厚測定器 FISCHER SCOPE mm s (フィッシャー社製)により、感光体ドラム長手方向 1 cm 間隔に膜厚を測定し、それらの平均値を感光層膜厚とした。

【0276】

(3) 電荷移動度測定

アルミ蒸着された PET フィルム上に後述する処方により作製した電荷輸送層の塗工液を塗布し、 $10 \mu m$ の塗工膜を作製設けた。塗工膜の上に厚さ 200 \AA の金電極を蒸着し、電荷移動度測定用の試料セルを作製した。

電荷移動度の測定はタイムオブフライト測定に基づいて行った。タイムオブフライト測定は、次のようにして行った。予め金電極側に負の電圧を印加し、窒素ガスレーザー光を金電極側から試料に照射した。その際、アルミニウム電極とアース間に挿入された挿入抵抗を光電流が流れることによって生じる電位の時間変化をデジタルオシロスコープで記録した。デジタルオシロスコープに出力された波形について前後から接線を引き、この交点からトランジットタイム t が求められる。波形が分散型になる場合を想定し、出力波形について両対数プロットをとり、この接線の交点からトランジットタイム t を求めた。電荷移動度 μ の算出は、膜厚を L 、印加電圧を V として式 2 から決定した。なお、測定環境は $25^\circ C$ 50% RH の状態で行った。

【数2】

$$\mu = L^2 / (V \cdot t)$$

【0277】

(実施例 1)

$\phi 30 \text{ mm}$ アルミニウムドラム上に、下記組成の下引き層用塗工液、電荷発生層用塗工液、電荷輸送層用塗工液を順次、塗布乾燥することにより、 $4.0 \mu m$ の下引き層、 $0.3 \mu m$ の電荷発生層、 $20 \mu m$ の電荷輸送層を形成した。次に保護層用塗工液をスプレーで塗工し、 $1.5 \mu m$ の保護層を設け本発明の電子写真感光体を得た。保護層用塗工液はアルミナボールを用いて 24 時間のボールミ

ル分散を施した。

【0278】

〔下引き層用塗工液〕

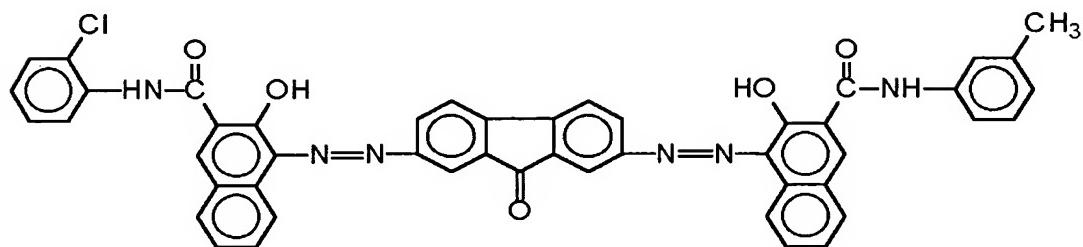
アルキッド樹脂（ベッコゾール 1307-60-E L、 大日本インキ化学工業製）	10 重量部
メラミン樹脂（スーパーべッカミン G-821-60、 大日本インキ化学工業製）	7 重量部
酸化チタン（C R - E L 石原産業社製）	40 重量部
メチルエチルケトン	200 重量部

【0279】

〔電荷発生層用塗工液〕

下記構造のビスアゾ顔料	2.5 重量部
-------------	---------

【化17】



ポリビニルブチラール（UCC：XYHL）	0.25 重量部
----------------------	----------

シクロヘキサン	200 重量部
---------	---------

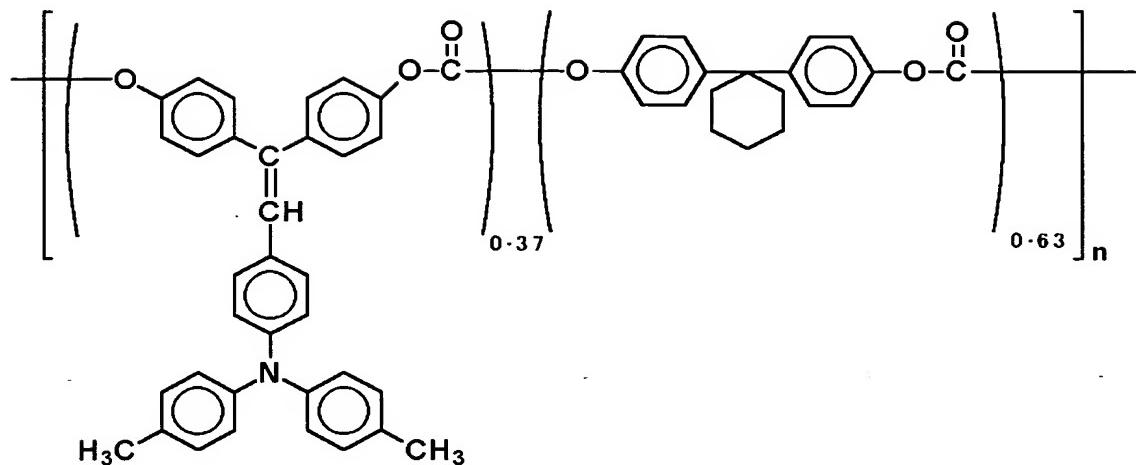
メチルエチルケトン	80 重量部
-----------	--------

【0280】

〔電荷輸送層用塗工液〕

下記構造の高分子電荷輸送物質(重量平均分子量：11万)	13.5 重量部
-----------------------------	----------

【化 1 8】

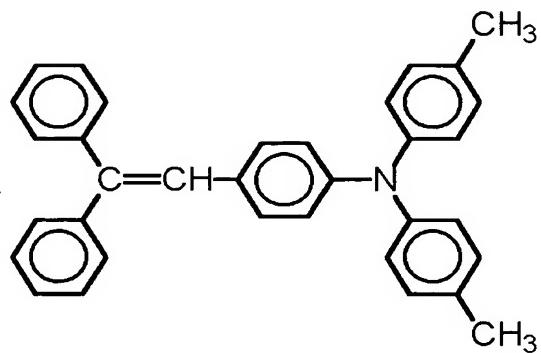


(式中、nは化合物が重合体であることを表す。)

下記構造の低分子電荷輸送物質

1. 5 重量部

【化 1 9】



テトラヒドロフラン

85重量部

1%シリコーンオイル (KF50-100CS信越化学工業社製)

テトラヒドロフラン溶液

1 重量部

【0281】

[保護層用塗工液]

ポリカーボネート樹脂（Zポリカ、粘度平均分子量；5万、

帝人化成社製)

7 重量部

α -アルミナ（スミコランダムAA-07、住友化学工業社製）3重量部

固有抵抗低下剤 (BYK-P105、ビックケミー社製) 0.2重量部

シクロヘキサノン

120重量部

テトラヒドロフラン

240重量部

【0282】

(比較例1)

実施例1における保護層を設けなかった以外は実施例1と全く同様にして電子写真感光体を得た。

【0283】

(比較例2)

実施例1における保護層の膜厚を $12\text{ }\mu\text{m}$ とした以外は実施例1と全く同様にして電子写真感光体を得た。

【0284】

以上のように作製した実施例1および比較例1、2の電子写真感光体を実装用にした後、感光体の像露光部位が現像手段のスリーブ部に至るまでのプロセス時間(T_p)を80 msecに改造した電子写真装置(IPSIO Color 8100、リコー社製)に搭載し、画像濃度が5%となる矩形のパッチと文字の混合画像を通算3万枚プリントする耐久試験を行った。

【0285】

トナーと現像剤はIPSIO Color 8100専用のものを使用した。

電子写真装置の帯電手段は電子写真感光体に近接配置された帯電ローラを用了。

帯電ローラの印加電圧はAC成分としてピーク間電圧2kV、周波数1.3kHzを選択した。また、DC成分は試験開始時の感光体の帯電電位が-700Vとなるようなバイアスを設定し、試験終了に至るまでこの帯電条件で試験を行った。また、現像バイアスは-500Vとした。なお、この装置において、除電手段は設けていない。試験環境は、24°C/54%RHであった。

【0286】

試験終了時に摩耗量と残像評価を行った。残像評価は、以下の5段階に分けて判定した。また、前述の方法により、感光体の屈曲時間、および屈曲時間よりも短い時間領域における露光-現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量

($\Delta VL / \Delta Ted$) を算出した。結果を表 1 に記す。

5：残像が全く観察されず、良好。

4：残像が極めてごく僅かに観察されるが、良好。

3：残像がごく僅かに観察されるが実質的に良好。

2：残像が僅かに観察されるが実質的に問題無し。

1：残像が観察され、問題となる。

【0287】

【表 1】

	屈曲時間 (msec)	$\Delta VL / \Delta Ted$ (V/sec)		3万枚摩耗量 (μm)	残像評価 (ランク)
		試験前	試験後		
実施例1	77	550	570	0.2	4
比較例1	73	350	400	3.0	5
比較例2	90	750	740	0.2	1

【0288】

表 1 から、屈曲時間よりも短い時間領域における露光-現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量 ($\Delta VL / \Delta Ted$) が 700 (V/sec) 以下の感光体を用いた実施例 1 では異常画像の見られない極めて高品質な画像が得られることが確認された。この条件を満たす比較例 1 は、残像画像は発生しなかつたものの、地肌汚れが激しく実用に耐えられない電子写真装置に変化していることが確認された。これは感光層の膜削れが激しいことに起因していると考えられる。

また、比較例 2 の出力画像は、ハーフトーン画像にムラも観察されることから、装置の高速化に不向きな電子写真感光体であると判断される。

【0289】

(実施例 2)

比較例 2 における保護層用塗工液を以下のものに変更し、保護層膜厚を 5 μm にした以外は比較例 2 と同様にして電子写真感光体を得た。

〔保護層用塗工液〕

ポリアリレート樹脂 (U-ポリマー U-100、ユニチカ社製) 5 重量部

ポリエチレンワックス (Ceraflour 991、ビックセラー社製) 6 重量部

シクロヘキサン 80重量部

テトラヒドロフラン 280重量部

【0290】

(実施例3)

比較例2における保護層用塗工液を以下のものに変更し、保護層膜厚を5μmにした以外は比較例2と同様にして電子写真感光体を得た。

[保護層用塗工液]

ポリアリレート樹脂 (U-ポリマー U-100、ユニチカ社製) 5重量部

固有抵抗低下剤 (BYK-P105、ビックケミー社製) 0.2重量部

ポリエチレンワックス (Ceraflour991、ビックセラー社製) 6重量部

シクロヘキサン 280重量部

テトラヒドロフラン 80重量部

【0291】

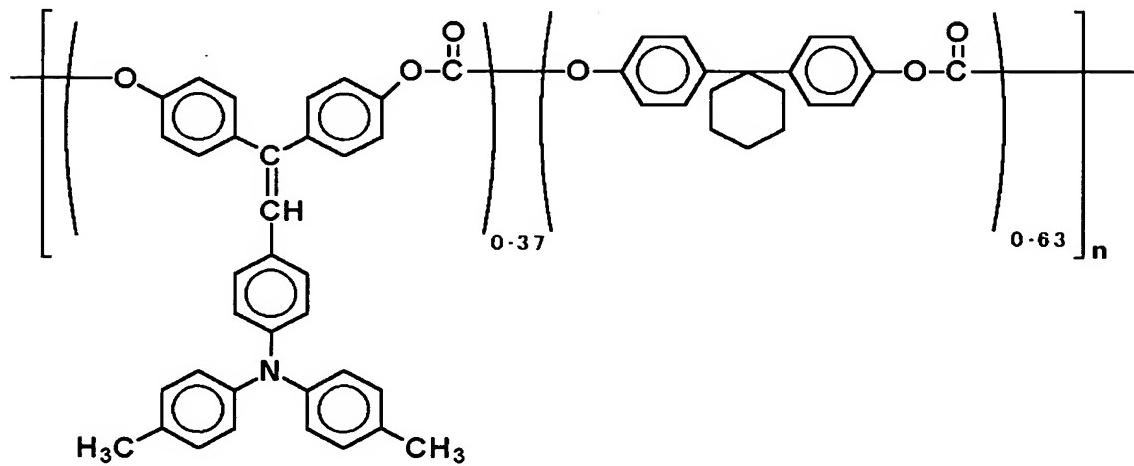
(実施例4)

比較例2における保護層用塗工液を以下のものに変更し、保護層膜厚を5μmにした以外は比較例2と同様にして電子写真感光体を得た。

[保護層用塗工液]

下記構造の高分子電荷輸送物質 (重量平均分子量：11万) 7重量部

【化20】



(式中、nは化合物が重合体であることを表す。)

ポリエチレンワックス (Ceraflour 991、ビックセラー社製)	6 重量部
シクロヘキサン	8 0 重量部
テトラヒドロフラン	2 8 0 重量部

【0292】

以上のように作製した実施例2～4の電子写真感光体を実装用にした後、感光体の像露光部位が現像手段のスリーブ部に至るまでのプロセス時間 (Tp) を7.0 msecに改造した電子写真装置 (IPSIO Color 8100、リコー社製) に搭載し、画像濃度が5%となる矩形のパッチと文字の混合画像を通算1万枚プリントする耐久試験を行った。

【0293】

トナーと現像剤はIPSIO Color 8100専用のものを使用した。電子写真装置の帯電手段は電子写真感光体に近接配置された帯電ローラを用いた。

また、外部電源を用いて、帯電ローラの印加電圧はAC成分としてピーク間電圧2kV、周波数1.3kHzを選択した。また、DC成分は試験開始時の感光体の帯電電位が-700Vとなるようなバイアスを設定し、試験終了に至るまでこの帯電条件で試験を行った。また、現像バイアスは-500Vとした。尚、この装置において、除電手段は設けていない。試験環境は、24°C/54%RHであった。

試験終了時に感光体表面の摩擦係数と残像評価を行った。残像評価は、以下の5段階に分けて判定した。また、前述の方法により、感光体の屈曲時間、および屈曲時間よりも短い時間領域における露光-現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量 ($\Delta VL / \Delta Ted$) を算出した。結果を表2に記す。

5：残像が全く観察されず、良好。

4：残像が極めてごく僅かに観察されるが、良好。

3：残像がごく僅かに観察されるが実質的に良好。

2：残像が僅かに観察されるが実質的に問題無し。

1：残像が観察され、問題となる。

【0294】

【表2】

	屈曲時間 (msec)	$\Delta VL / \Delta Ted$ (V/sec)		1万枚プリント後、 表面摩擦係数	残像評価 (ランク)
		試験前	試験後		
実施例2	82	640	650	0.31	3
実施例3	87	570	570	0.31	4
実施例4	83	390	400	0.33	5

【0295】

保護層中に電荷輸送物質または固有抵抗低下剤を含有することで、屈曲時間よりも短い時間領域における露光一現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量 ($\Delta VL / \Delta Ted$) を劇的に低減させることが可能となる。これにより、異常画像の発生が未然に防止されることも確認された。

【0296】

(実施例5)

$\phi 30\text{ mm}$ アルミニウムドラム上に、下記組成の下引き層用塗工液、電荷発生層用塗工液、電荷輸送層用塗工液を順次、塗布乾燥することにより、 $3.5\mu\text{m}$ の下引き層、 $0.2\mu\text{m}$ の電荷発生層、 $20\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。次に保護層用塗工液をスプレーで塗工し、 $4\mu\text{m}$ の保護層を設け本発明の電子写真感光体を得た。保護層用塗工液はアルミナボールを用いて24時間のボールミル分散を施した。

【0297】

〔下引き層用塗工液〕

アルキッド樹脂 (ベッコゾール 1307-60-E L、 大日本インキ化学工業製)	10 重量部
メラミン樹脂 (スーパーべッカミン G-821-60、 大日本インキ化学工業製)	7 重量部
酸化チタン (C R - E L 石原産業社製)	40 重量部
メチルエチルケトン	200 重量部

【0298】

〔電荷発生層用塗工液〕

チタニルフタロシアニン (リコー社製)	9 重量部
---------------------	-------

ポリビニルブチラール（X Y H L、UCC社製） 5重量部

メチルエチルケトン 400重量部

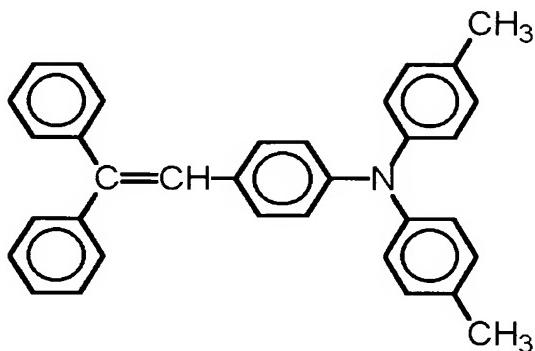
【0299】

〔電荷輸送層用塗工液〕

ポリカーボネート樹脂（Zポリカ、粘度平均分子量；5万、
帝人化成社製） 10重量部

下記構造の低分子電荷輸送物質 6重量部

【化21】



テトラヒドロフラン 100重量部

1%シリコーンオイル（KF 50-100CS信越化学工業社製）

テトラヒドロフラン溶液 1重量部

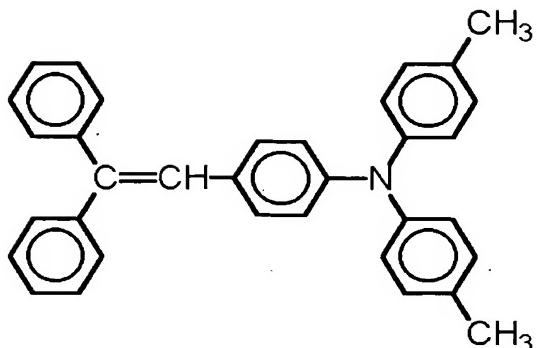
【0300】

〔保護層用塗工液〕

ポリカーボネート樹脂（Zポリカ、粘度平均分子量；5万、
帝人化成社製） 7重量部

下記構造の低分子電荷輸送物質 6重量部

【化22】



ポリエチレン (H I - WAX 100 P、三井化学社製) 1重量部

シクロヘキサン 280重量部

テトラヒドロフラン 80重量部

【0301】

(実施例6)

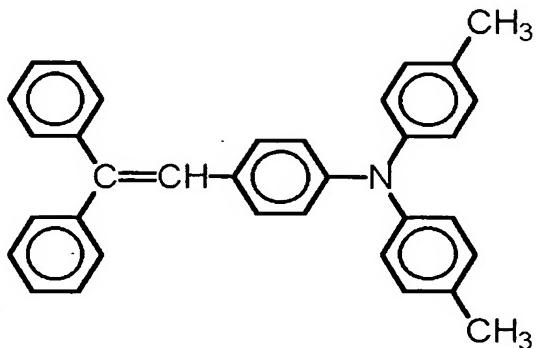
実施例5における電荷輸送層用塗工液をいかのものに変更した以外は実施例5と同様にして電子写真感光体を得た。

〔電荷輸送層用塗工液〕

ポリカーボネート樹脂 (Zポリカ、粘度平均分子量；5万、
帝人化成社製) 10重量部

下記構造の低分子電荷輸送物質 9重量部

【化23】



テトラヒドロフラン 100重量部

1%シリコーンオイル (KF 50-100CS信越化学工業社製)

テトラヒドロフラン溶液

1重量部

【0302】

以上のように作製した実施例5および実施例6の電子写真感光体を実装用にした後、感光体の像露光部位が現像手段のスリープ部に至るまでのプロセス時間(T_p)を65 msecに改造した画像形成装置(imago Neo 270、リコー社製)に搭載し、画像濃度が5%となる矩形のパッチと文字の混合画像を通算1万枚プリントする耐久試験を行った。

トナーと現像剤はimago Neo 270専用のものを使用した。

電子写真装置の帯電手段は電子写真感光体に近接配置された帯電ローラを用了。

帯電ローラの印加電圧は試験開始時の感光体の帯電電位が-700VとなるようなDCバイアスを設定し、試験終了に至るまでこの帯電条件で試験を行った。また、現像バイアスは-500Vとした。なお、この装置では除電手段が設けられている。試験環境は、24°C/54%RHであった。

試験終了時にハーフトーン画像の均一性を評価した。また、前述の方法により、電荷輸送層の電荷移動度を測定した。ハーフトーン画像の均一性は、以下の5段階に分けて判定した。また、前述の方法により、感光体の屈曲時間、および屈曲時間よりも短い時間領域における露光-現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量($\Delta VL/\Delta Ted$)を算出した。結果を表3に記す。

5：均一な画像であり、良好。

4：極めてごく僅かに濃淡ムラが観察されるが、良好。

3：ごく僅かに濃淡ムラが観察されるが実質的に良好。

2：僅かに濃淡ムラが観察されるが実質的に問題無し。

1：濃淡ムラが観察され、問題となる。

【0303】

【表3】

	屈曲時間 (msec)	$\Delta VL/\Delta Ted(V/sec)$		電荷移動度 (cm ² /Vsec)	β	画像評価 (ランク)
		試験前	試験後			
実施例5	78	400	420	9.0×10^{-6}	1.5×10^{-3}	4
実施例6	70	350	355	6.5×10^{-5}	1.5×10^{-3}	5

【0304】

高移動度を示す電荷輸送層を用いる実施例5は屈曲時間よりも短い時間領域における露光-現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量 ($\Delta V_L / \Delta T_{e d}$) が非常に小さな値を示し、屈曲時間以前で感光体が装置内で使用されても出力画像は極めて高品位で安定した画像出力が可能であることが理解される。

【0305】

(実施例7)

比較例2の保護層用塗工液を以下の組成とし、該表面保護層塗工液を比較例2と同じ感光層上にスプレー塗工した。このとき、1時間放置時の保護層重量をAとし、150°Cで30分間、加熱乾燥した後の重量をBとしたとき、 $A/B = 1.5$ となるような塗工条件で感光体を作成した。なお、比較例2のA/Bは2.1だった。参考のため、比較例2の保護層塗工条件を以下に記す。

保護層の塗工条件は、以下を目安にして行ったところ、 $A/B = 1.5$ とできだ。

【0306】

〔保護層用塗工液〕

ポリカーボネート樹脂（Zポリカ、粘度平均分子量；5万、 帝人化成社製）	7 重量部
α -アルミナ（スミコランダムAA-07、 住友化学工業社製）	3 重量部
固有抵抗低下剤（BYK-P105、ビックケミー社製）	0.2 重量部
シクロヘキサン	4.0 重量部
テトラヒドロフラン	3.20 重量部

【0307】

〔実施例7の保護層塗工条件〕

塗工液吐出量：15ml/min

塗工液吐出圧：2.0kgf/cm²

被塗工ドラムの回転速度：360rpm

塗工速度：24mm/sec

スプレー ヘッドと被塗工ドラムの距離：8 cm

塗工回数：4回

【0308】

〔比較例2の保護層塗工条件〕

塗工液吐出量：15 ml/m²

塗工液吐出圧：3.0 kgf/cm²

被塗工ドラムの回転速度：360 rpm

塗工速度：24 mm/sec

スプレー ヘッドと被塗工ドラムの距離：12 cm

塗工回数：5回

【0309】

以上のように作製した実施例7の電子写真感光体を実装用にした後、感光体の像露光部位が現像手段のスリーブ部に至るまでのプロセス時間（Tp）を80 msecに改造した電子写真装置（IPSIO Color 8100、リコー社製）に搭載し、画像濃度が5%となる矩形のパッチと文字の混合画像を通算3万枚プリントする耐久試験を行った。

トナーと現像剤はIPSIO Color 8100専用のものを使用した。

電子写真装置の帯電手段は電子写真感光体に近接配置された帯電ローラを用了。

帯電ローラの印加電圧はAC成分としてピーク間電圧2kV、周波数1.3kHzを選択した。また、DC成分は試験開始時の感光体の帯電電位が-700Vとなるようなバイアスを設定し、試験終了に至るまでこの帯電条件で試験を行った。また、現像バイアスは-500Vとした。なお、この装置において、除電手段は設けていない。試験環境は、24°C/54%RHであった。

試験終了時に摩耗量と残像評価を行った。残像評価は、以下の5段階に分けて判定した。また、前述の方法により、感光体の屈曲時間、および屈曲時間よりも短い時間領域における露光-現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量（ $\Delta VL / \Delta Ted$ ）を算出した。結果を表4に記す。

5：残像が全く観察されず、良好。

4：残像が極めてごく僅かに観察されるが、良好。

3：残像がごく僅かに観察されるが実質的に良好。

2：残像が僅かに観察されるが実質的に問題無し。

1：残像が観察され、問題となる。

【0310】

【表4】

	屈曲時間 (msec)	$\Delta VL / \Delta Ted$ (V/sec)		3万枚摩耗量 (μm)	残像評価 (ランク)
		試験前	試験後		
実施例7	86	680	690	0.2	3

【0311】

表4から、保護層の塗工条件として、上記A/Bを1.3~1.9の範囲に設定することで、屈曲時間よりも短い時間領域における露光-現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量 ($\Delta VL / \Delta Ted$) が700 (V/sec) 以下に抑えることができた。これにより、残像が著しく改善される結果を得た。

【0312】

【発明の効果】

以上説明したように本発明の電子写真感光体は、感光層に保護層を設けた際に発生する残像画像の出力が解消される実用的価値に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る電子写真装置の例を示す模式断面図。

【図2】

本発明に係る電子写真装置の別の例を示す模式断面図。

【図3】

本発明に係る電子写真装置の更に別の例を示す模式断面図。

【図4】

本発明に係る電子写真装置の更に別の例を示す模式断面図。

【図5】

本発明に係る電子写真装置の更に別の例を示す模式断面図。

【図 6】

本発明に係る電子写真装置の更に別の例を示す模式断面図。

【図 7】

本発明に係る電子写真感光体の層構成を示す断面図。

【図 8】

本発明に係る電子写真感光体の別の層構成を示す断面図。

【図 9】

本発明に係る電子写真感光体の更に別の層構成を示す断面図。

【図 10】

本発明に係る電子写真感光体の更に別の層構成を示す断面図。

【図 11】

電荷輸送層の電荷移動度に対する電界強度依存性を表わす一例図。

【図 12】

感光体の光減衰カーブを表す一例図。

【図 13】

像露光から現像間に到達する時間と露光部電位の関係を表す一例図。

【図 14】

画像パターンの一例図。

【図 15】

ポジ残像の模式図。

【図 16】

ネガ残像の模式図。

【図 17】

電子写真装置における感光ドラムの表面の各プロセス時における電位状態を説明する図。

【符号の説明】

(図 1～6 について)

1 1 電子写真感光体

1 2 帯電手段

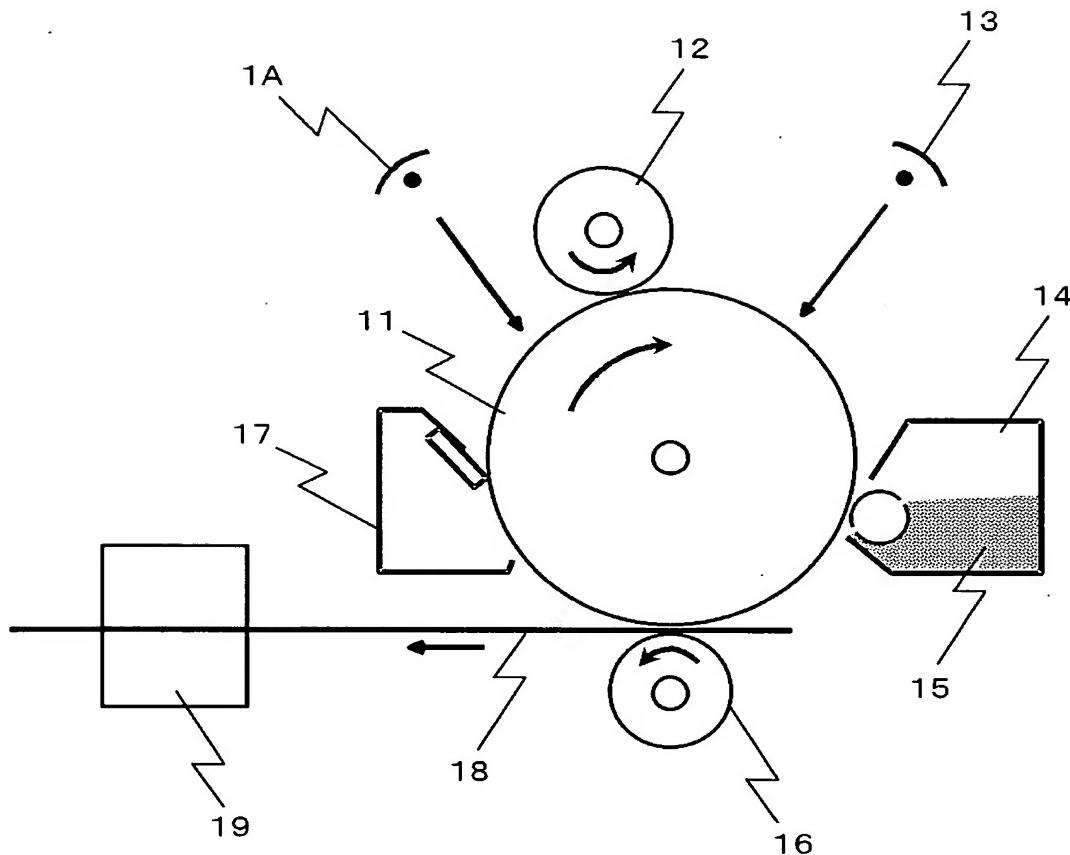
- 1 3 露光手段
- 1 4 現像手段
- 1 5 トナー
- 1 6 転写手段
- 1 7 クリーニング手段
- 1 8 受像媒体
- 1 9 定着手段
- 1 A 除電手段
- 1 B クリーニング前露光手段
- 1 C 駆動手段
- 1 D 第1の転写手段
- 1 E 第2の転写手段
- 1 F 中間転写体
- 1 G 受像媒体担持体

(図7～10について)

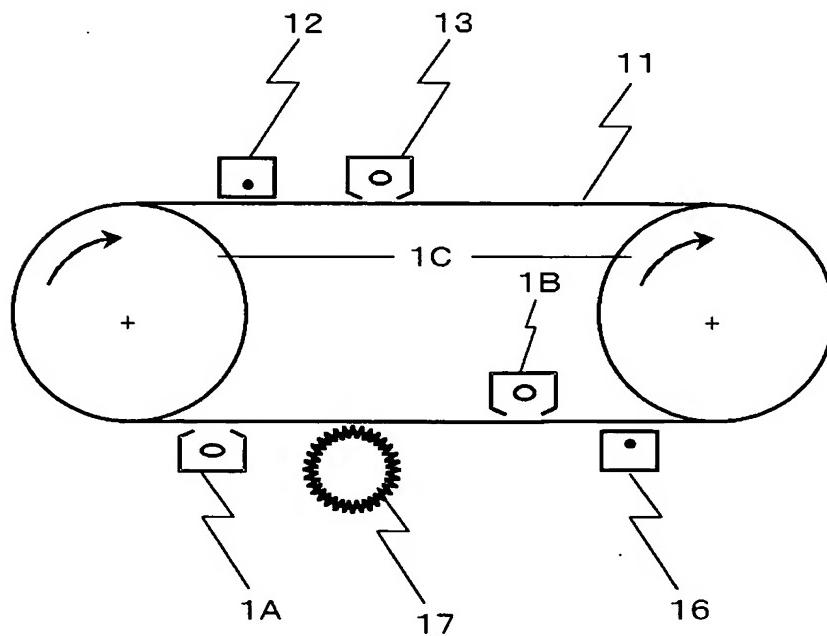
- 2 1 導電性支持体
- 2 2 感光層
- 2 3 保護層
- 2 4 下引き層
- 2 5 電荷発生層
- 2 6 電荷輸送層

【書類名】 図面

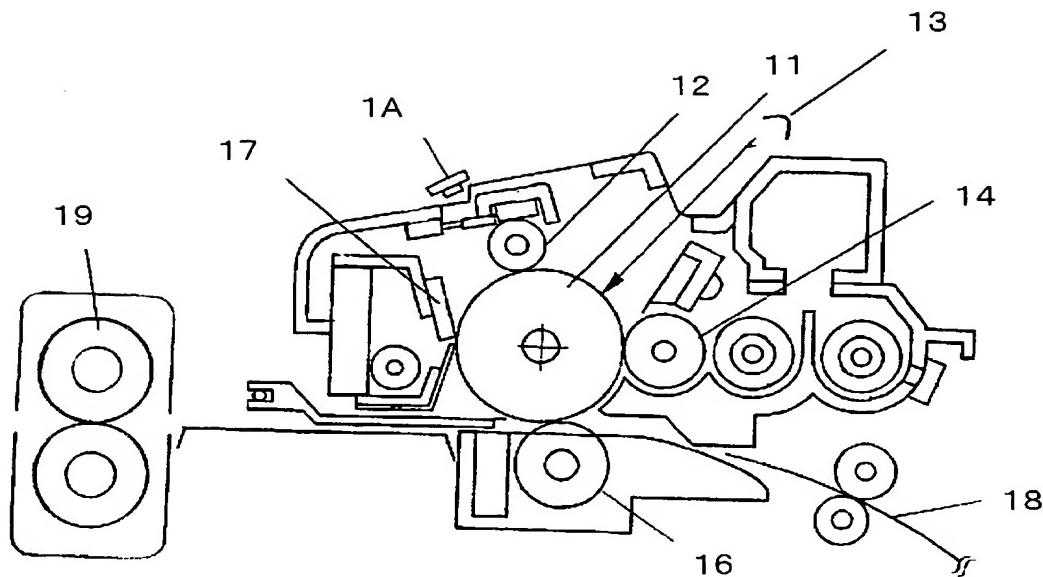
【図1】



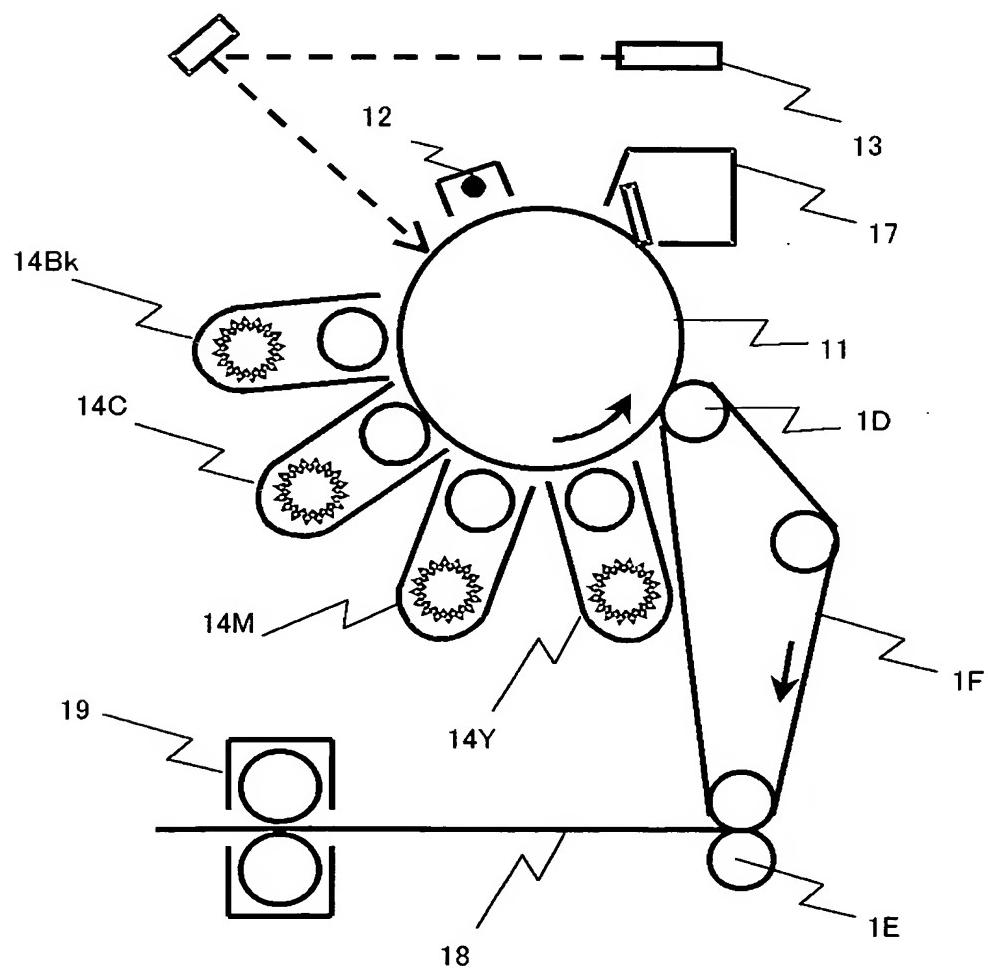
【図2】



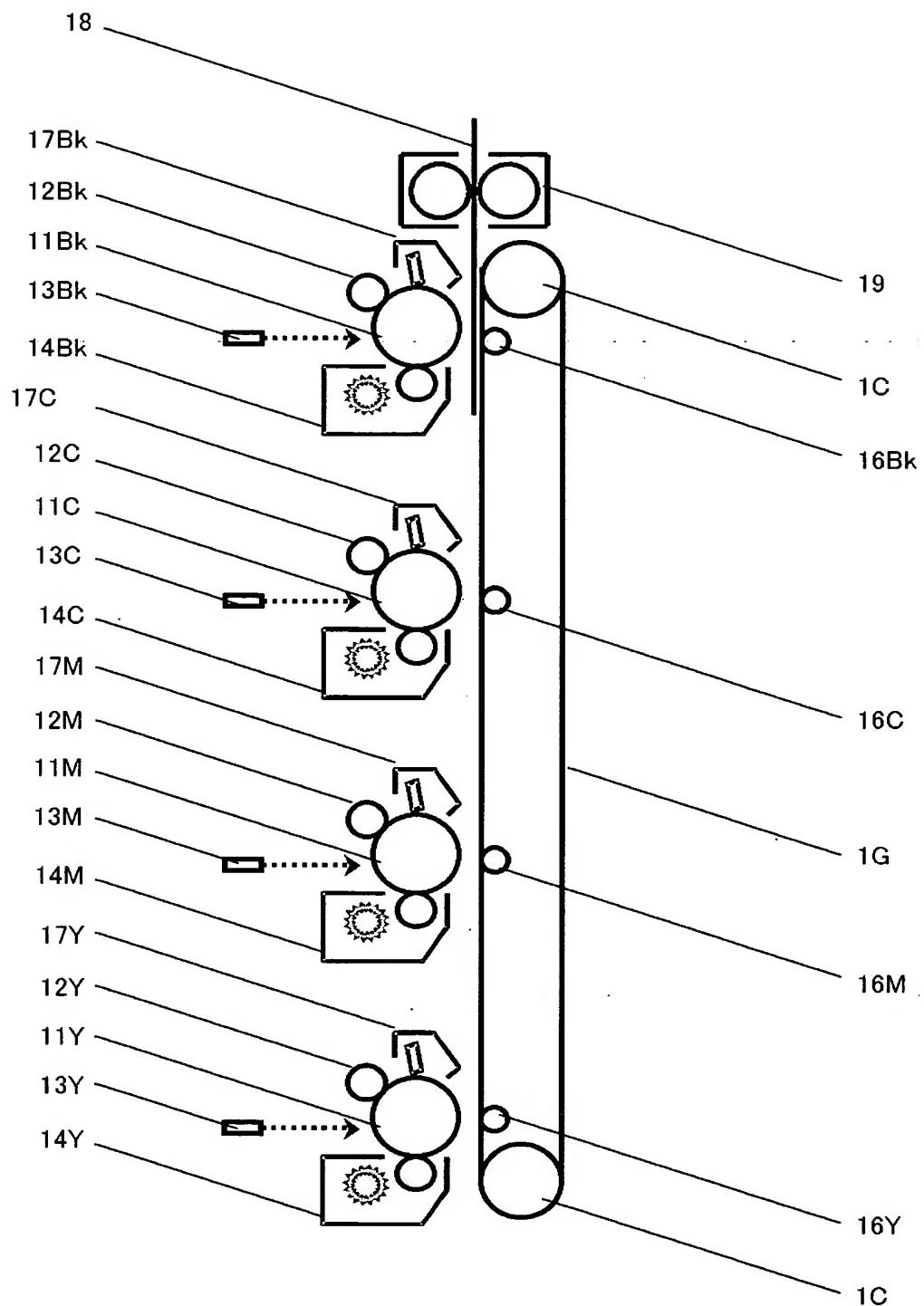
【図3】



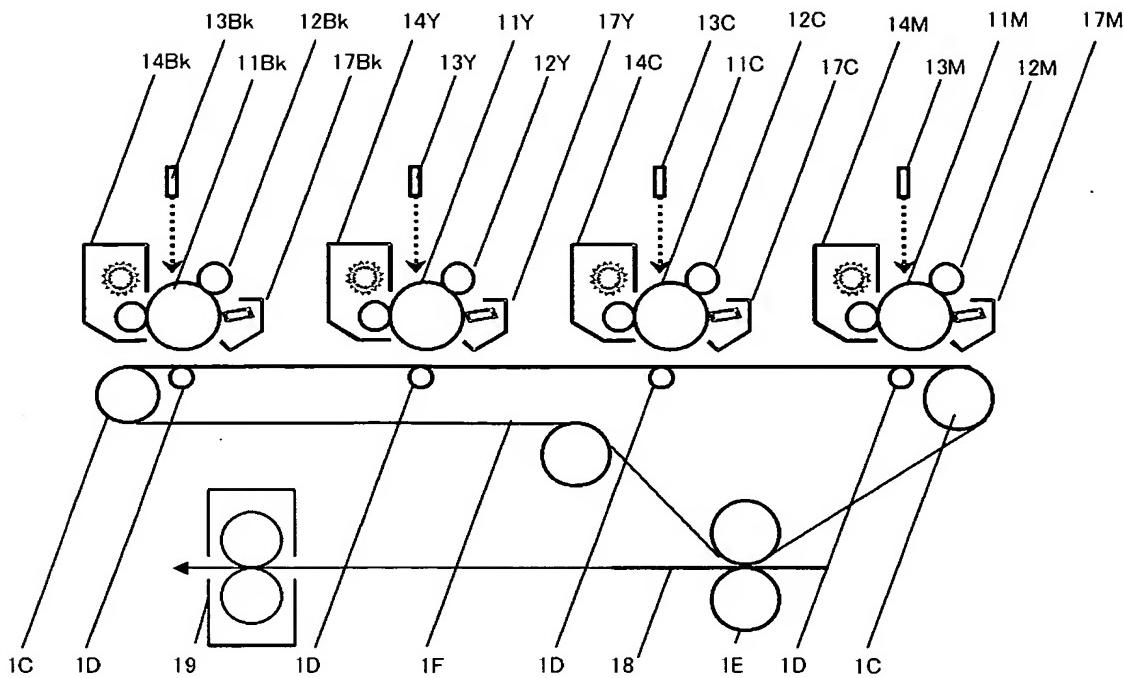
【図4】



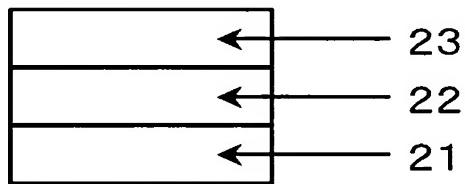
【図5】



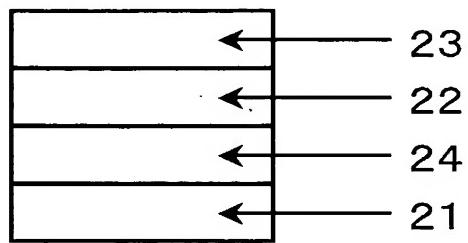
【図6】



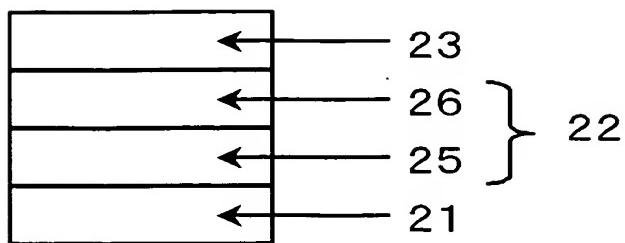
【図7】



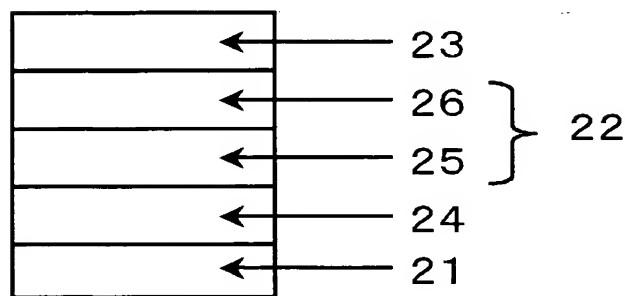
【図8】



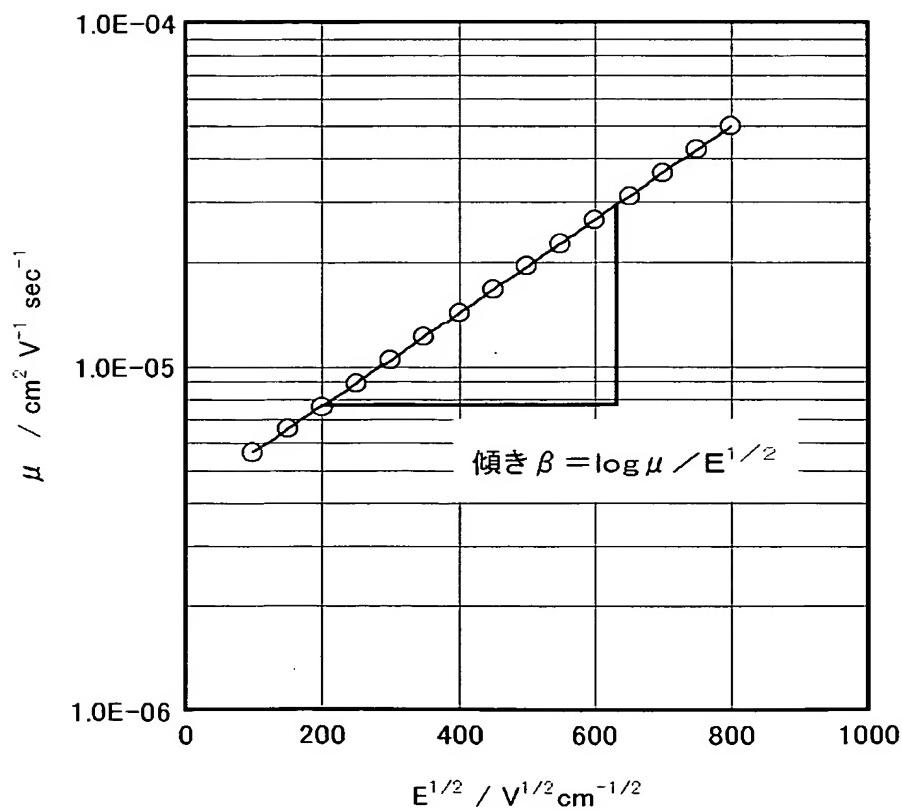
【図 9】



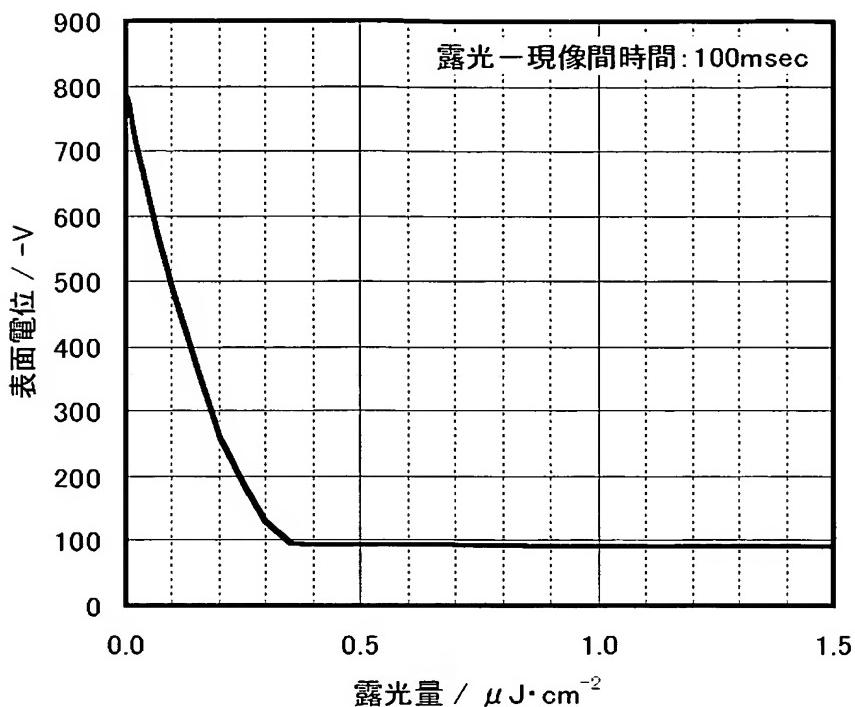
【図 10】



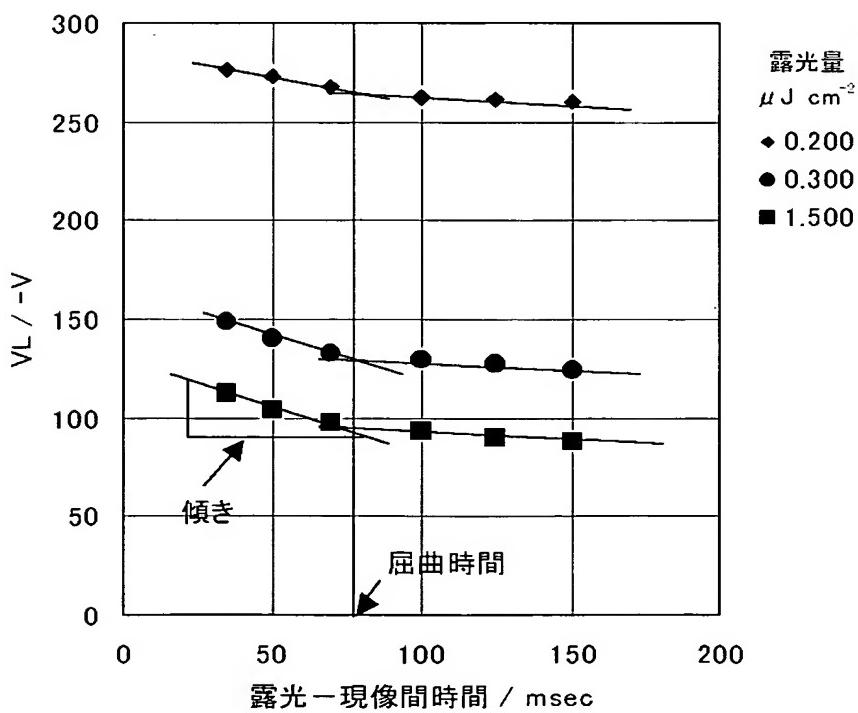
【図 11】



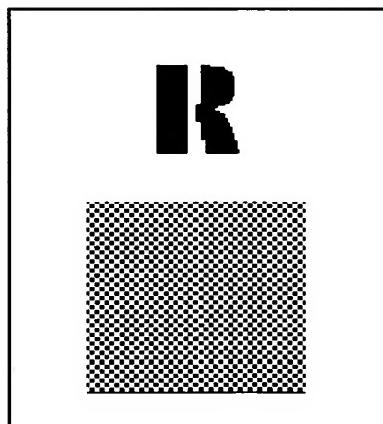
【図 1 2】



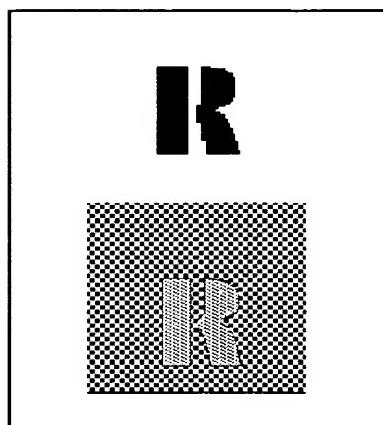
【図 1 3】



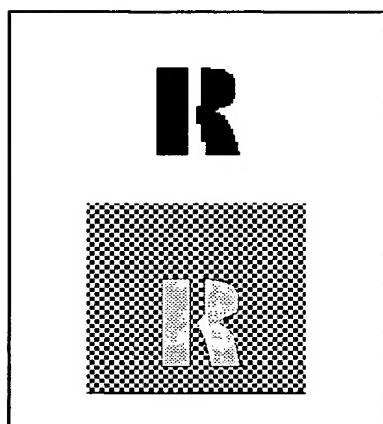
【図 1 4】



【図 1 5】

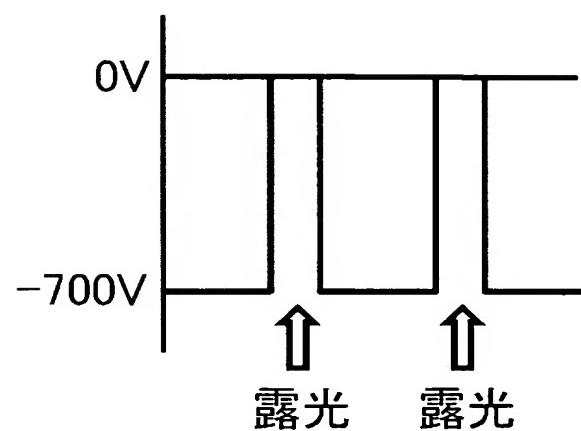


【図 1 6】

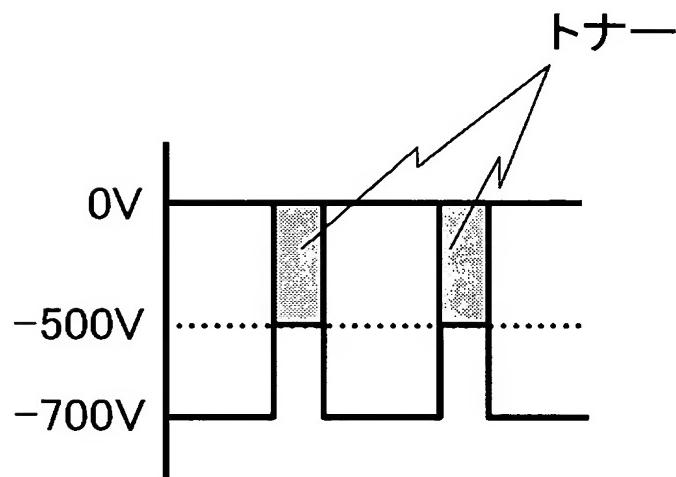


【図17】

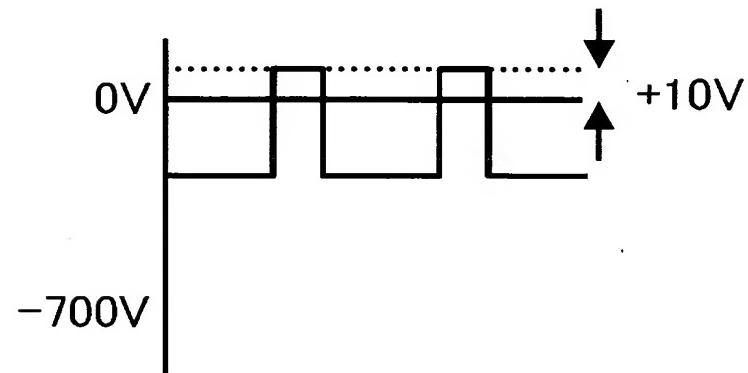
(a) 潜像形成時



(b) 現像時



(c) 転写後



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 残像画像の発生がなく、高耐久性を有し高品質画像が得られる電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 少なくとも露光一現像間時間が 100 msec 以下の画像形成装置に用いる電子写真感光体であって、該電子写真感光体が導電性基体上に感光層、保護層を積層し、且つ、35 msec 以上における露光一現像間時間の時間変化に対する露光部電位の変化量が 700 V/sec 以下であることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願2003-076650

出願人履歴情報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 2002年 5月17日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー